



**TUGAS AKHIR**

**SINTESIS, KARAKTERISASI DAN APLIKASI  
KATALIS  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  PADA REAKSI  
ANTARA TRIMETILHIDROKUINON (TMHQ)  
DAN ISOFITOL**

**HUSNUL KHOTIMAH  
NRP 1412 100 053**

**Dosen Pembimbing  
Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016**



FINAL PROJECT

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND  
APPLICATION OF  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  ON  
TRIMETHYLHYDROQUINONE (TMHQ) AND  
ISOPHYTOL REACTION**

HUSNUL KHOTIMAH  
NRP 1412 100 053

Advisor Lecturer  
Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani

CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2016

**SINTESIS, KARAKTERISASI DAN APLIKASI  
KATALIS  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  PADA REAKSI ANTARA  
TRIMETILHIDROKUIKON (TMHQ) DAN  
ISOFITOL**

**TUGAS AKHIR**

Disusun untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh  
Gelar Sarjana Program Studi S-1

Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya

Oleh :

**HUSNUL KHOTIMAH**  
**NRP. 1412 100 053**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016**

## LEMBAR PENGESAHAN

### SINTESIS, KARAKTERISASI DAN APLIKASI KATALIS $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ PADA REAKSI ANTARA TRIMETILHIDROKUINON (TMHQ) DAN ISOFTTOL

#### TUGAS AKHIR

Oleh:

**HUSNUL KHOTIMAH**  
**NRP 1412 100 053**

Surabaya, 24 Mei 2016  
Dosen Pembimbing,



**Prof. Dr. rer. nat. Irminda Kris Murwani**  
**NIP. 19641224 198903 002**

Mengetahui:  
Ketua Jurusan Kimia



**Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc**  
**NIP. 19710616 199703 1 002**

## KATA PENGANTAR

*Alhamdulillahirobbil'alamin.* Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga Tugas Akhir yang berjudul **“Sintesis, Karakterisasi dan Aplikasi Katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  pada Reaksi antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan Isofitol”** dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Prof. Dr. rer. nat. Irminda Kris Murwani selaku dosen pembimbing dan dosen wali yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penelitian dan penyusunan naskah Tugas Akhir ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko selaku ketua jurusan kimia yang telah memberikan fasilitas sehingga naskah ini dapat diselesaikan
3. Bapak, Ibu, Mama dan Ayah yang selalu memberikan semangat, dukungan dan doa.
4. Teman-teman kimia angkatan 2012 dan sahabat - sahabat yang sudah banyak membantu dan memberi semangat selama proses penelitian dan penulisan naskah Tugas Akhir ini.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Tugas Akhir ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun. Semoga Tugas Akhir ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 24 Mei 2016

Penulis

## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN .....	iv
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vi
KATA PENGANTAR .....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv

## BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan.....	3
1.4 Manfaat.....	3

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Katalis.....	5
2.1.1 Katalis Homogen.....	6
2.1.2 Katalis Heterogen.....	7
2.2 Teori Asam Basa .....	8
2.2.1 Asam-Basa Brønsted-Lowry.....	8
2.2.2 Asam-Basa Lewis .....	9
2.3 Reaksi alkilasi <i>Friedel-Crafts</i> antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan isofitol .....	10
2.4 Metode Sol-Gel.....	13
2.5 Tinjauan Instrumen.....	14
2.5.1 Spektroskopi Fourier Transform Infra-Red (FTIR) ..	14
2.5.2 Difraktometer sinar-X.....	16

2.5.3 Penentuan Keasaman Katalis dengan Adsorpsi Piridin FTIR.....	18
2.5.4 Pengukuran Luas permukaan dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen .....	20
2.5.5 Spektrofotometer UV-Vis .....	21

### BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan .....	23
3.1.1 Alat.....	23
3.1.2 Bahan .....	23
3.2 Sintesis $MgF_{2-x}(OH)_x$ .....	24
3.3 Karakterisasi Katalis.....	24
3.3.1 Karakterisasi Struktur Kristal Padatan Katalis dengan Difraktometer Sinar-X (XRD).....	24
3.3.2 Karakterisasi dengan Spektrofotometer <i>Fourier</i> <i>Transform Infra-Red</i> (FTIR).....	24
3.3.3 Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR.....	25
3.3.4 Pengukuran Luas Permukaan Katalis dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen.....	25
3.4 Uji Katalis pada Reaksi antara trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan Isofitol .....	26

### BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Sintesis Katalis $MgF_{2-x}(OH)_x$ .....	29
4.2 Hasil Karakterisasi.....	32
4.2.1 Hasil Karakterisasi Struktur Padatan Katalis dengan XRD .....	32
4.2.2 Hasil Karakterisasi Ikatan dengan Spektrofotometer FTIR.....	33
4.2.3 Hasil Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR .....	36
4.2.4 Hasil Pengukuran Luas Permukaan Katalis dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen.....	38

4.3 Hasil Aktivitas, <i>Yield</i> dan Selektivitas.....	39
 BAB V KESIMPULAN	
5.1 Kesimpulan.....	47
5.2 Saran .....	47
DAFTAR PUSTAKA .....	49
LAMPIRAN.....	57
BIODATA PENULIS .....	73



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Reaksi alkilasi <i>Friedel-Crafts</i> dengan bantuan katalis asam.....	10
Gambar 2.2 Reaksi alkilasi <i>Friedel-Crafts</i> antara TMHQ dan isofitol .....	11
Gambar 2.3 Struktur $\alpha$ - tokoferol .....	12
Gambar 2.4 Struktur Benzofuran .....	12
Gambar 2.5 Spektra FTIR dari 2-heksanol .....	15
Gambar 2.6 Skema difraksi sinar-X menurut Hukum Bragg.....	17
Gambar 2.7 Difraktogram $MgF_2$ dengan suhu kalsinasi 400 °C	18
Gambar 2.8 Skema interaksi piridin dengan (a) asam Lewis (b) asam Brønsted.....	19
Gambar 2.9 Spektra adsorpsi piridin FTIR .....	20
Gambar 4.1 Emulsi $Mg(OCH_3)_2$ .....	30
Gambar 4.2 Padatan katalis hasil sintesis (a) $MgF_2$ , (b) $MgF_{1,5}(OH)_{0,5}$ (c) $MgFOH$ (d) $MgF_{0,66}(OH)_{1,34}$ (e) $Mg(OH)_2$ .....	31
Gambar 4.3 Difraktogram katalis (a) $MgFOH$ (Scholz, 2012) (b) $Mg(OH)_2$ (c) $MgF_{0,66}(OH)_{1,34}$ (d) $MgFOH$ (e) $MgF_{1,5}(OH)_{0,5}$ (f) $MgF_2$ . ....	32
Gambar 4.4 Spektra FTIR <i>xerogel</i> hasil sintesis sebelum kalsinasi (a) $Mg(OH)_2$ (b) $MgF_{0,66}(OH)_{1,34}$ (c) $MgFOH$ (d) $MgF_{1,5}(OH)_{0,5}$ (e) $MgF_2$ .....	34
Gambar 4.5 Spektra FTIR katalis setelah kalsinasi (a) $Mg(OH)_2$ (b) $MgF_{0,66}(OH)_{1,34}$ (c) $MgFOH$ (d) $MgF_{1,5}(OH)_{0,5}$ (e) $MgF_2$ .....	35

Gambar 4.6 Profil keasaman katalis hasil sintesis (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (b) $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ (c) $\text{MgFOH}$ (d) $\text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$ (e) $\text{MgF}_2$ .....	36
Gambar 4.7 Aluran katalis terhadap luasan dibawah puncak : (—) asam Lewis, dan (—) asam Brønsted .....	38
Gambar 4.8 Histogram konversi TMHQ dan hasil reaksi ( <i>yield</i> ) terhadap katalis.....	41
Gambar 4.9 Histogram selektivitas katalis terhadap produk .....	42
Gambar 4.10 Kurva korelasi antara keasaman pada katalis dan luas permukaan dengan konversi TMHQ.....	43
Gambar 4.11 Kurva korelasi antara keasaman pada katalis dan luas permukaan dengan <i>yield</i> dan selektivitas benzofuran.....	44

## DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Luas hasil integrasi di bawah puncak pada keasaman Lewis dan Brønsted.....	37
Tabel 4.2 Luas Permukaan Katalis .....	39

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Katalis didefinisikan sebagai senyawa yang dapat mempercepat laju reaksi kimia dan terlibat dalam reaksi tetapi bukan sebagai reaktan maupun produk (Augustine, 1996). Katalis dapat mempercepat laju reaksi dengan cara memberikan jalur reaksi alternatif dengan energi aktivasi yang lebih rendah (Atkins dkk., 2009). Katalis banyak digunakan pada proses produksi dalam suatu industri kimia. Lebih dari 75% proses produksi dalam bidang industri kimia disintesis dengan bantuan katalis. Penggunaan katalis pada proses produksi selain bertujuan untuk mempercepat reaksi juga bertujuan untuk meningkatkan efisiensi reaksi, meningkatkan selektivitas terhadap produk yang diinginkan sehingga dapat meningkatkan *yield*/hasil reaksi (Rutjes dkk., 2009).

Katalis dapat berupa katalis homogen atau katalis heterogen. Katalis homogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang sama dengan zat yang akan dikatalisis, biasanya dalam fasa cair. Katalis homogen memiliki keunggulan yaitu aktif pada suhu rendah (Kazansky, 1983), bersifat lebih selektif dibandingkan dengan katalis heterogen (Cox, 2004) dan sering dipakai untuk proses katalisis reaksi eksotermis karena mudah menghilangkan panas dari sistem (Gates, 1992). Akan tetapi katalis homogen memiliki kelemahan yaitu sulit dipisahkan dari produk karena fasanya yang sama, kurang stabil pada reaksi suhu tinggi, dan sangat sensitif terhadap perubahan suhu, udara dan kelembaban (Ertl dan Knözinger, 1991). Selain itu katalis homogen juga bersifat korosif sehingga menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan (Hinze dkk., 2009). Karena beberapa kelemahan ini para peneliti mulai mengembangkan penelitian tentang katalis heterogen.

Katalis heterogen merupakan katalis yang memiliki fasa berbeda dengan zat yang akan dikatalisis. Katalis heterogen biasanya berupa padatan (Pranjoto, 2007). Katalis heterogen memiliki beberapa kelebihan yaitu mudah dipisahkan dari produk dan dapat diregenerasi sehingga dapat digunakan kembali (Rispiandi, 2011), memiliki stabilitas termal yang cukup tinggi, sehingga apabila diperlukan, reaksi atau regenerasi katalis dapat dilakukan pada suhu tinggi (Gates, 1992). Beberapa kelebihan tersebut membuat katalis heterogen banyak digunakan dalam berbagai reaksi.

Salah satu reaksi yang membutuhkan katalis heterogen adalah reaksi antara trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan isofitol. Reaksi ini dipilih karena reaksi ini dapat menghasilkan produk yang bermanfaat yaitu benzofuran dan  $\alpha$ -tokoferol (Wang dan Xu, 2004). Benzofuran banyak digunakan untuk proses sintesis senyawa turunan benzofuran. Senyawa turunan benzofuran telah dikenal memiliki aktivitas farmakologi sebagai anti kanker, anti tumor, anti HIV, anti mikrobial (anti bakteri dan anti jamur), dan analgesik (Khanam dan Shamsuzzaman, 2015). Senyawa  $\alpha$ -tokoferol merupakan salah satu jenis vitamin E yang bermanfaat untuk menjaga kesehatan kulit (Bonrath dan Netscher, 2005) dan berperan sebagai antioksidan (Hillan, 2006), sehingga banyak digunakan pada industri bahan makanan dan farmasi.

Menurut Wang dan Xu (2004), reaksi antara TMHQ dan isofitol membutuhkan katalis asam. Keasaman katalis dapat berupa asam Lewis, asam Brønsted, maupun kombinasi keduanya.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Keasaman katalis merupakan faktor yang berpengaruh pada reaksi antara TMHQ dan isofitol. Salah satu katalis yang pernah digunakan untuk reaksi TMHQ adalah katalis  $\text{MgF}_2$ . Menurut Scholz dkk. (2011), katalis  $\text{MgF}_2$  memiliki keasaman Lewis tingkat medium. Namun pada reaksi tertentu juga memerlukan katalis yang bersifat asam Brønsted. Menurut Wuttke dkk. (2010,

keberadaan OH pada katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  mengakibatkan katalis bersifat asam Brønsted.

Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis turunan  $\text{MgF}_2$  yang memiliki asam Brønsted yaitu dengan memodifikasi  $\text{MgF}_2$  menjadi  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ . Adapun OH yang digunakan untuk mengganti sebagian F dilakukan dengan variasi jumlah OH pada katalis yaitu  $0 \leq x \leq 2$  dan diamati pengaruh jumlah OH terhadap keasaman Brønsted pada katalis. Katalis hasil sintesis selanjutnya diujikan pada reaksi antara TMHQ dan isofitol

### **1.3 Tujuan**

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan katalis turunan  $\text{MgF}_2$  yaitu  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  yang bersifat asam Brønsted dan mengetahui pengaruh jumlah OH pada keasaman Brønsted serta mengetahui aktivitas katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  pada reaksi antara trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan isofitol

### **1.4 Manfaat**

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi ilmiah mengenai katalis heterogen asam  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  yang memiliki sisi keasaman Lewis dan keasaman Brønsted.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Katalis**

Saat ini katalis semakin berkembang penggunaannya, hampir semua industri membutuhkan katalis dalam proses produksi. Hal ini dikarenakan kemampuan katalis yang dapat mempercepat laju reaksi kimia dengan cara menurunkan energi aktivasi reaksi tersebut. Katalis dapat memberikan jalur alternatif reaksi dengan energi aktivasi yang lebih rendah dibandingkan dengan energi aktivasi reaksi tanpa katalis. Suatu katalis berperan dalam reaksi tetapi bukan sebagai pereaksi ataupun produk. Adanya katalis dapat mempengaruhi beberapa faktor kinetik reaksi kimia seperti energi aktivasi dan laju reaksi.

Konsep katalis telah banyak dikembangkan oleh peneliti. Penelitian awal katalis dilakukan oleh J.J. Berzelius pada tahun 1836 yang menjelaskan adanya keterlibatan suatu senyawa yang mempengaruhi reaksi kimia tanpa masuk ke dalam produk. Pada tahun 1909, Oswald mengembangkan konsep katalis yang telah dicetuskan oleh Berzelius sebelumnya. Menurut Oswald, katalis merupakan zat yang dapat mempercepat reaksi tanpa turut bereaksi (Moore dan Pearson, 1981). Sejak ditemukan bukti terjadinya interaksi antara katalis dan reaktan, maka definisi katalis yang diungkapkan oleh Oswald perlu disempurnakan. Saat ini, katalis didefinisikan sebagai senyawa yang dapat mempercepat laju reaksi kimia dan terlibat dalam reaksi tetapi bukan sebagai reaktan maupun produk (Augustine, 1996). Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Jean Baptiste Perrin, katalis didefinisikan sebagai suatu senyawa yang dapat mentransfer energi ke reaktan sehingga molekul-molekulnya teraktivasi (Li, 2005).

Katalis dapat meningkatkan efisiensi produksi dalam industri kimia. Lebih dari 75% proses produksi dalam bidang

industri kimia disintesis dengan bantuan katalis, baik katalis organik maupun anorganik. Katalis pada proses produksi digunakan untuk menghasilkan produk yang diinginkan lebih banyak daripada produk samping. Hal ini menunjukkan bahwa katalis bersifat selektif sehingga dapat meningkatkan *yield*/hasil reaksi (Rutjes dkk., 2009).

Penilaian baik atau buruknya suatu katalis dapat dilihat dari beberapa parameter sebagai berikut:

- Selektivitas yang tinggi terhadap produk yang diinginkan dan dapat meminimalisir produk samping
- Katalis mampu mencapai kecepatan reaksi pada kondisi reaksi yang diinginkan
- Stabil pada kondisi reaksi tertentu dalam jangka waktu yang lama atau memungkinkan untuk diregenerasi sehingga dapat digunakan kembali.

(Ertl dan Knözinger, 1991)

Katalis dapat dibagi menjadi dua berdasarkan fasanya ketika bereaksi, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen.

### **2.1.1 Katalis Homogen**

Katalis homogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang sama dengan zat yang akan dikatalisis, biasanya dalam fasa cair. Katalis homogen dapat berupa katalis asam-basa atau katalis senyawa logam transisi (Gates, 1992). Katalis homogen sering digunakan dalam reaksi senyawa organik seperti reaksi asetilasi gliserol. Beberapa katalis homogen yang pernah digunakan adalah  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  dan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Khayoon dan Hameed, 2011). Selain itu, terdapat katalis homogen yang bersifat asam Lewis dan asam Brønsted atau gabungan keduanya seperti  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2/\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  dan  $\text{FeCl}_2/\text{Fe}/\text{HCl}$  (Hinze dkk., 2009).

Katalis homogen memiliki keunggulan yaitu aktif pada suhu rendah dan keadaan awalnya dapat dipelajari sebelum reaksi (Kazansky, 1983). Katalis homogen bersifat lebih selektif



dibandingkan dengan katalis heterogen (Cox, 2004). Pada skala industri, katalis homogen sering dipakai untuk proses katalisis reaksi eksotermis karena mudah menghilangkan panas dari sistem (Gates, 1992).

Akan tetapi katalis homogen memiliki kelemahan yaitu sulit dipisahkan dari produk karena fasanya yang sama, kurang stabil pada reaksi suhu tinggi, dan sangat sensitif terhadap perubahan suhu, udara dan kelembaban (Ertl dan Knözinger, 1991). Selain itu katalis homogen juga bersifat korosif sehingga menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan (Hinze dkk., 2009). Karena beberapa kelemahan ini para peneliti mulai mengembangkan penelitian tentang katalis heterogen.

### **2.1.2 Katalis Heterogen**

Katalis heterogen merupakan katalis yang memiliki fasa berbeda dengan zat yang akan dikatalisis. Katalis heterogen biasanya berupa padatan (Pranjoto, 2007). Pada katalis heterogen, reaksi antara katalis dengan reaktan berlangsung di permukaan katalis yang memiliki sisi aktif. Tidak semua permukaan katalis memiliki sisi aktif dengan tingkat keaktifan yang sama sehingga menyebabkan katalis ini kurang efektif dibandingkan dengan katalis homogen (Gates, 1992). Katalis heterogen memiliki beberapa kelebihan yaitu mudah dipisahkan dari produk dan dapat diregenerasi sehingga dapat digunakan kembali (Rispiandi, 2011). Katalis heterogen juga memiliki stabilitas termal yang cukup tinggi, sehingga apabila diperlukan, reaksi atau regenerasi katalis dapat dilakukan pada suhu tinggi (Gates, 1992).

Menurut Ertl dan Knözinger (1991), reaksi katalisis menggunakan katalis heterogen memiliki tahapan-tahapan yaitu:

- Reaktan terdifusi melewati lapisan batas yang mengelilingi partikel katalis
- Reaktan mengalami difusi intrapartikel ke sisi aktif di dalam pori partikel katalis
- Reaktan teradsorpsi pada permukaan sisi aktif

- Reaksi pembentukan produk pada sisi aktif katalis
- Proses desorpsi produk dari sisi aktif katalis
- Difusi intrapartikel melewati pori katalis
- Produk terdifusi melewati lapisan pembatas yang mengelilingi partikel katalis

Telah banyak penelitian tentang aplikasi katalis heterogen pada reaksi kimia seperti penggunaan katalis CaO pada sintesis biodiesel (Sutapa, 2013), sintesis  $\text{MgF}_2$  untuk katalis reaksi asetilasi gliserol (Troncea dkk., 2011), sintesis  $\text{CaF}_2$  untuk katalis reaksi pembuatan  $\alpha$ -tokoferol dan katalis asetilasi gliserol. Katalis heterogen dapat bersifat asam ataupun basa.

## **2.2 Teori Asam Basa**

Definisi asam basa telah berkembang dari masa ke masa. Teori asam basa menjelaskan tentang sifat asam atau basa suatu senyawa. Sifat asam dan basa memiliki banyak pengertian bergantung pada konsep teori asam basa yang ada. Semua definisi asam-basa yang pernah dikemukakan dapat melengkapi satu sama lain (Huheey, 1983).

### **2.2.1 Asam-Basa Brønsted-Lowry**

Pada tahun 1923, Johannes Brønsted dan Thomas Lowry mengemukakan teori asam basa yang mirip satu sama lain secara terpisah. Pendekatan teori asam basa Brønsted-Lowry mencakup semua sistem yang mengandung proton ( $\text{H}^+$ ). Menurut Brønsted-Lowry, asam didefinisikan sebagai spesi yang melepaskan proton ( $\text{H}^+$ ), sedangkan basa adalah spesi yang dapat menerima  $\text{H}^+$ . Oleh karena itu, reaksi asam dan basa melibatkan adanya transfer proton. Menurut teori ini, molekul atau spesi dapat dikatakan asam atau basa bergantung kemampuannya melepas atau menerima proton (Manku, 1989).

Kelemahan dari teori asam basa ini adalah tidak dapat menunjukkan sifat asam atau basa suatu molekul jika tidak terdapat proton yang terlibat dalam reaksi (Susetyo, 1987).

### 2.2.2 Asam-Basa Lewis

Pada tahun 1923, Gilbert N. Lewis mengemukakan teori asam basa yang menjelaskan bahwa asam adalah spesi yang dapat menerima sepasang elektron sedangkan basa adalah spesi yang dapat mendonorkan sepasang elektron.

Suatu spesi dapat diklasifikasikan sebagai asam Lewis dengan kriteria sebagai berikut:

- Molekul atau spesi memiliki orbital kosong atau orbital yang tidak terisi penuh. Contoh: aluminium klorida ( $\text{AlCl}_3$ ) dan boron trifluorida ( $\text{BF}_3$ ).
- Semua ion logam sederhana seperti  $\text{Fe}^{3+}$  (orbital 3d hanya terisi lima elektron) dan  $\text{Al}^{3+}$  (orbital 2p tidak berisi elektron).
- Senyawa dengan kulit valensi atom pusatnya dapat berisi lebih dari delapan elektron. Misal: stannum klorida dan titanium klorida.

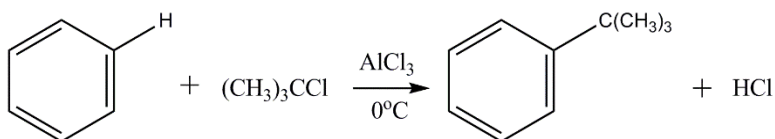
Sedangkan suatu spesi atau molekul diklasifikasikan sebagai basa Lewis dengan kriteria berikut:

- Merupakan spesi yang bermuatan negatif (anion) ataupun netral sehingga dapat mendonorkan pasangan elektron.
- Memiliki pasangan elektron bebas, misalnya  $\text{NH}_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Molekul atau spesi dapat membentuk ikatan kompleks  $\pi$  dengan logam transisi, misalnya CO, benzena, dan oksida nitrit.

(Manku, 1989)

### 2.3 Reaksi alkilasi *Friedel-Crafts* antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan isofitol

Reaksi alkilasi *Friedel-Crafts* merupakan reaksi yang terjadi antara alkil halida dan benzena atau senyawa aromatik lainnya dengan bantuan katalis asam Lewis (McMurry, 2000). Reaksi alkilasi *Friedel-Crafts* dapat ditunjukkan pada Gambar 2.1. Pada reaksi tersebut terjadi substitusi gugus alkil pada senyawa aromatik (Carey, 2000).



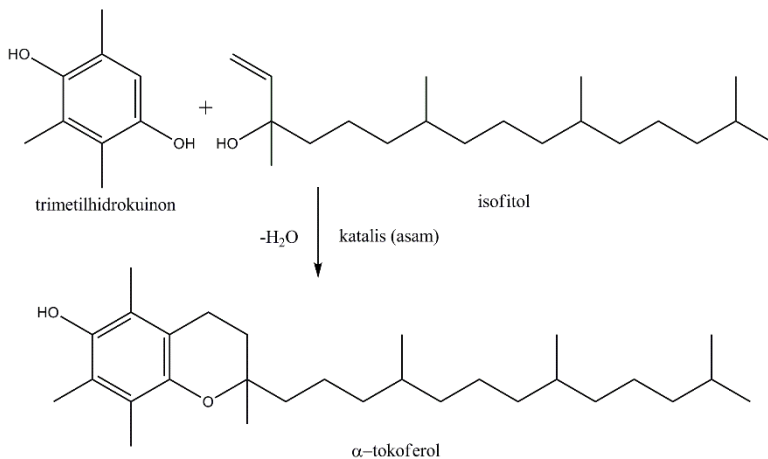
Gambar 2.1 Reaksi alkilasi *Friedel-Crafts* dengan bantuan katalis asam (Carey, 2000)

Reaksi antara TMHQ dengan isofitol menggunakan prinsip reaksi alkilasi *Friedel-Crafts* dan siklikasi seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2.

Meskipun sama-sama menggunakan prinsip reaksi alkilasi *Friedel-Crafts*, reaksi pada Gambar 2.1 dan Gambar 2.2 memiliki persamaan dan perbedaan. Persamaannya adalah sama-sama menggunakan katalis asam lewis untuk mempercepat reaksi dan sebagai inisiator substitusi gugus alkil pada senyawa aromatik. Perbedaannya adalah pada reaksi alkilasi *Friedel-Crafts* (Gambar 2.1) melibatkan pemutusan ikatan alkil halida sehingga terbentuk karbokation sebagai elektrofil untuk menyerang benzena (Carey, 2000), sedangkan pada reaksi alkilasi *Friedel-Crafts* antara TMHQ dan isofitol tidak terjadi.

Reaksi antara TMHQ dan isofitol membutuhkan katalis yang bersifat asam Brønsted maupun asam Lewis (Wang dan Xu, 2004). Berdasarkan literatur, penggunaan Nafion NR 50 sebagai katalis heterogen asam pada reaksi antara TMHQ dan isofitol

menunjukkan hasil konversi yang tinggi yaitu >95% dengan produk dominan berupa  $\alpha$ -tokoferol (Laufer, 2005). Selain itu, beberapa katalis heterogen yang telah digunakan pada reaksi TMHQ dan isofitol adalah Nafion/SiO<sub>2</sub> nanakomposit (Wang dan Xu, 2004), nafion resin/silika nanokomposit (Laufer, 2005) dan katalis logam tanah jarang triflate seperti Bi(OTf)<sub>3</sub>, Ga(OTf)<sub>3</sub>, Tm(OTf)<sub>3</sub>, Hf(OTf)<sub>3</sub>, dan Gd(OTf)<sub>3</sub> (Bonrath dkk., 2007).



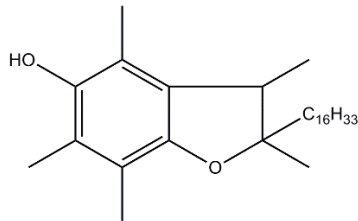
Gambar 2.2 Reaksi alkilasi *Friedel-Crafts* antara TMHQ dan isofitol (Laufer, 2005)

Reaksi antara TMHQ dan isofitol menghasilkan produk berupa benzofuran dan  $\alpha$ -tokoferol.

### ***Benzofuran***

Benzofuran merupakan isomer senyawa  $\alpha$ -tokoferol dan memiliki titik didih mendekati  $\alpha$ -tokoferol. Benzofuran merupakan senyawa heterosiklik yang terdiri dari cincin benzena dan furan yang bergabung menjadi satu. Senyawa ini dapat diperoleh secara alami maupun melalui proses sintesis (Chia dkk., 2004). Benzofuran memiliki peran penting dalam dunia farmasi

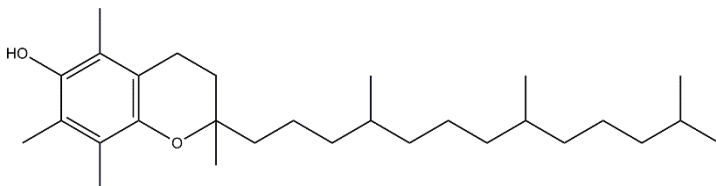
atau obat-obatan yang berfungsi sebagai analgesik, antimikroba, antikanker dan anti-HIV (Sapkal dkk., 2010). Struktur benzofuran dapat dilihat pada gambar 2.4.



Gambar 2.4 Struktur Benzofuran

### ***$\alpha$ -tokoferol***

$\alpha$ -tokoferol merupakan antioksidan yang larut dalam lemak dan termasuk salah satu jenis vitamin E. Antioksidan berfungsi untuk menjaga tubuh dari efek radikal bebas. Radikal bebas merupakan suatu zat yang dapat merusak jaringan tubuh dan meningkatkan resiko penyakit jantung dan kanker (Hillan, 2006). Selain berfungsi sebagai antioksidan,  $\alpha$ -tokoferol juga berperan untuk menjaga kesehatan kulit (Bonrath dan Netscher, 2005). Dari empat jenis tokoferol dan empat jenis tokotrienol (dalam bentuk isomer  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -) yang ditemukan di alam, hanya  $\alpha$ -tokoferol yang paling dibutuhkan oleh tubuh manusia (Bendich, 2001). Struktur  $\alpha$ -tokoferol dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Struktur  $\alpha$ -tokoferol

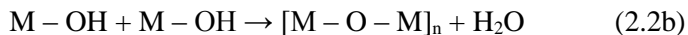
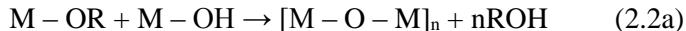
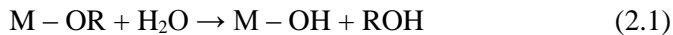
Terdapat beberapa metode yang dapat digunakan untuk sintesis katalis. Metode yang digunakan untuk sintesis katalis akan

berpengaruh terhadap karakteristik katalis yang dihasilkan. Pada penelitian ini metode yang digunakan adalah metode sol-gel.

## 2.4 Metode Sol-Gel

Metode sol-gel merupakan metode yang sudah sering digunakan untuk sintesis material serbuk, keramik dan *film* (Heshmatpour dkk., 2011). Metode sintesis ini baik untuk mengontrol ukuran, bentuk dan komposisi logam dalam skala nano. Material nano sering diaplikasikan sebagai material penyimpan energi, katalis, optik dan elektronik (Sakka, 2013).

Tahapan sintesis pada metode ini diawali dengan pembentukan sol. Sol atau suspensi koloid ini diperoleh dari reaksi pelarutan prekursor dalam larutan alkohol dan air. Reaksi yang terjadi pada proses ini dibagi menjadi dua tahap yaitu hidrolisis (Persamaan 2.1) dan kondensasi (Persamaan 2.2a dan 2.2b).



Selanjutnya partikel koloid dalam sol berikatan satu sama lain melalui proses polimerisasi sehingga terbentuk gel. Gel yang terbentuk dapat berupa *aerogel* atau *xerogel* bergantung pada metode yang digunakan untuk menghilangkan pelarut. *Aerogel* dapat diperoleh melalui *supercritical drying* sedangkan *xerogel* dapat diperoleh melalui proses penguapan pelarut (Wuttke dkk., 2010).

Proses gelasi merupakan tahap penting dalam sintesis material dengan metode sol-gel. Proses ini dipengaruhi oleh *gelating agent* yang digunakan. *Gelating agent* harus mampu melarutkan dan mendispersikan monomer alkoksida secara merata. Berdasarkan hal tersebut, faktor yang dapat mempengaruhi proses gelasi adalah konsentrasi misel, kekuatan ion larutan, suhu dan pH. Rentang waktu proses gelasi untuk sol

silika adalah mulai dari beberapa menit sampai seratus jam dengan variasi pH mulai dari 2 sampai 7 (Perego dan Villa, 1997).

Metode sol-gel memiliki keunggulan yaitu distribusi pori yang merata dan homogenitas yang tinggi. Sintesis dengan metode sol-gel dapat dilakukan pada suhu kamar dan menghasilkan material dengan luas permukaan yang besar (Abu-Jdayil, 2011).

Katalis yang telah disintesis melalui metode sol-gel selanjutnya dikarakterisasi dengan instrumen-instrumen yang sesuai dengan data yang diperlukan.

## **2.5 Tinjauan Instrumen**

Katalis hasil sintesis dikarakterisasi dengan beberapa instrumen untuk mengetahui karakteristik dari katalis tersebut seperti gugus fungsi, struktul kristal, keasaman, dan luas permukaannya. Instrumen yang digunakan pada penelitian ini adalah Spektroskopi *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) difraktometer sinar-X (XRD), piridin FTIR dan adsorpsi gas nitrogen. Selain itu dilakukan analisis kualitatif hasil katalisis dengan spektrofotometer UV-Vis.

### **2.5.1 Spektroskopi Fourier Transform Infra-Red (FTIR)**

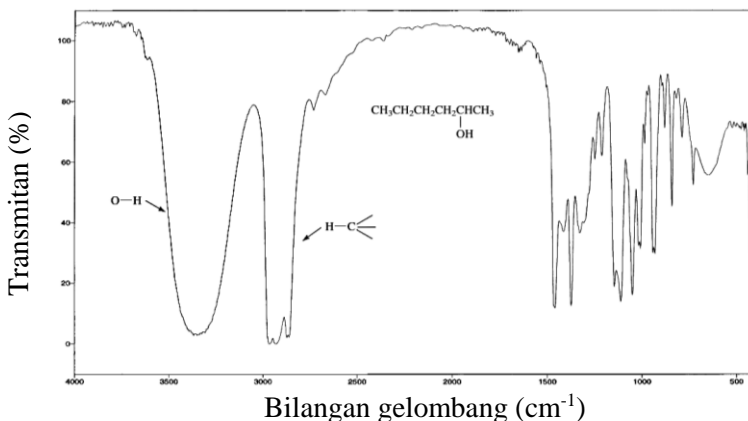
Spektroskopi *Fourier Transform Infa-Red* (FTIR) merupakan spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi Fourier untuk deteksi dan analisis hasil spektrum. Bagian inti dari spektroskopi FTIR adalah interferometer Michelson yang berfungsi untuk analisis frekuensi dalam sinyal gabungan. Interferometer akan menghasilkan interferogram (plot antara intensitas dengan posisi cermin) yang tidak dapat diinterpretasikan dalam bentuk aslinya. Proses transformasi Fourier akan mengubah interferogram menjadi spektrum (Kurniasari, 2006).

Daerah inframerah berada pada bilangan gelombang  $14.000\text{ cm}^{-1}$  sampai  $10\text{ cm}^{-1}$ . Identifikasi gugus fungsi dengan



spektroskopi FTIR dilakukan pada daerah inframerah sedang ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ). Sedangkan analisis molekul yang mengandung atom berat seperti senyawa anorganik dilakukan pengamatan pada daerah inframerah jauh ( $400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ ), namun membutuhkan teknik khusus. Daerah inframerah dekat ( $12.500\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$ ) peka terhadap vibrasi *overtone* (Shechter, 1997).

Analisis dengan FTIR didasarkan pada vibrasi internal atom suatu gugus fungsi. Ketika sinar inframerah ditembakkan pada suatu molekul, molekul akan menyerap radiasi inframerah pada frekuensi yang sesuai untuk vibrasi molekul. Hanya molekul yang memiliki momen dipol yang dapat menyerap radiasi inframerah. Intensitas radiasi inframerah yang terserap akan diukur sebagai fungsi panjang gelombang. Plot antara energi yang terserap dengan panjang gelombang disebut spektrum (Anam, 2007). Contoh spektra FTIR dari 2-heksanol dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Spektra FTIR dari 2-heksanol (McMurry, 2000)

Pada Gambar 2.5 dapat diketahui bahwa terdapat puncak lebar pada bilangan gelombang  $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ikatan O-H pada alkohol. Pada bilangan

gelombang  $3000\text{ cm}^{-1}$  terdapat puncak berbentuk “w” yang mengindikasikan adanya vibrasi ikatan C-H  $\text{sp}^3$  (McMurry, 2000).

### 2.5.2 Difraktometer sinar-X

Difraktometer sinar-X (XRD) merupakan suatu instrumen yang digunakan untuk penentuan struktur kristal dan kristalinitas dari suatu padatan. XRD merupakan karakterisasi yang mendasar untuk mengetahui fasa dan ukuran kristal (Leofanti dkk., 1997). Kristal merupakan susunan atom-atom yang rapat dan teratur. Ukuran dan struktur kristal dapat diketahui dari susunan atom-atomnya. Material nonkristal akan menunjukkan derajat kristalinitas dengan pola difraksi pendek (Cullity, 1956).

Material yang akan dikarakterisasi dengan XRD harus dalam fasa padat karena dalam keadaan ini kedudukan atom-atom tersusun secara teratur dan membentuk bidang-bidang kristal, sehingga saat ditembak oleh sinar-X akan timbul pola difraksi. Saat sinar-X ditembakkan ke kristal, sinar tersebut akan dipantulkan kembali oleh kisi kristal. Pantulan sinar ini kemudian diterima oleh detektor sehingga muncul puncak-puncak tertentu. Pantulan sudut datang sinar-X adalah spesifik dan berhubungan dengan jarak kisi dari kristal yang dikarakterisasi, sehingga setiap senyawa akan memiliki pola difraksi yang khas. Pola difraksi akan diplot berdasarkan intensitas puncak yang menyatakan peta parameter kisi kristal atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi  $2\theta$  (Richardson, 1989).

Hubungan antara sudut difraksi ( $2\theta$ ), jarak tiap bidang atomik kisi kristal ( $d$ ) dan panjang gelombang sinar-X ( $\lambda$ ) dapat dijelaskan dengan Hukum Bragg seperti pada Persamaan 2.3. Hukum Bragg digunakan sebagai pendekatan umum dalam proses difraksi sinar-X oleh bidang zat padat. Pendekatan yang dilakukan adalah kristal sebagai suatu bidang yang berperan sebagai cermin semi transparan (West, 1984).

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

dengan:

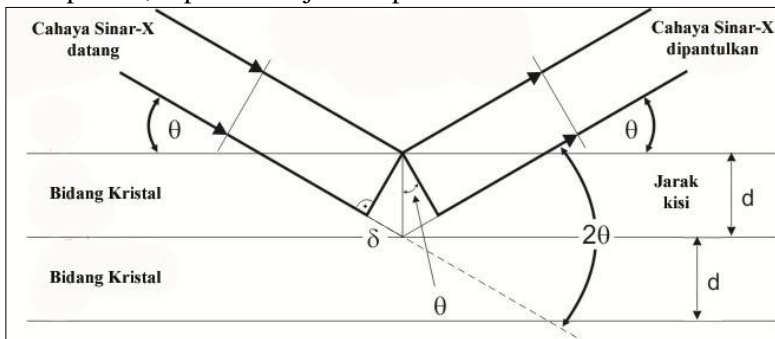
$n$  = orde (1,2,3,...)

$\lambda$  = panjang gelombang sinar-X ( $\text{\AA}$ )

$d$  = jarak antar bidang kisi kristal ( $\text{\AA}$ )

$\theta$  = setengah sudut deviasi difraksi sinar

Prinsip difraksi sinar-X adalah cahaya monokromatik dari sinar-X diarahkan pada bidang kristal sehingga terjadi pantulan (refleksi) dan difraksi pada sudut yang berbeda-beda terhadap sinar primer, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.6.



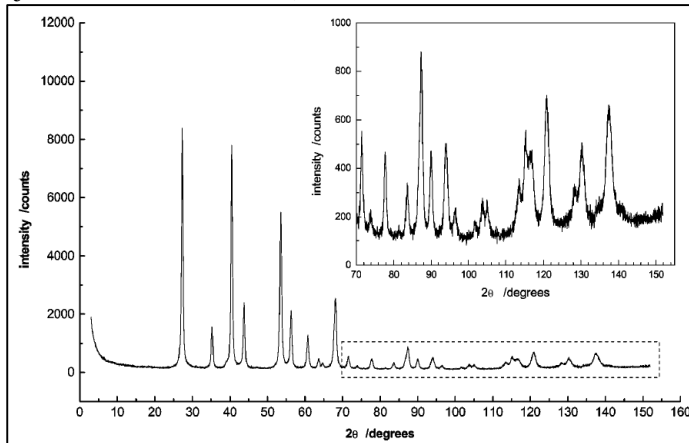
Gambar 2.6 Skema difraksi sinar-X menurut Hukum Bragg

Karakterisasi dengan difraksi sinar-X memberikan informasi struktur, komposisi dan keadaan polikristalin suatu materi. Teknik ini juga dapat digunakan untuk `identifikasi suatu senyawa *unknown* yang didasarkan pada puncak-puncak (*peak*) yang muncul. Kristalinitas suatu senyawa dapat diperkirakan melalui perbandingan jumlah intensitas relatif puncak senyawa sampel dengan jumlah intensitas relatif puncak standar seperti Persamaan 2.4 berikut:

$$\text{Intensitas Relatif} = \frac{\text{Jumlah Int. Relatif Sampel}}{\text{Jumlah Int. Relatif Standar}} \times 100\% \quad (2.4)$$

(Rayalu dkk., 2005)

Beberapa katalis telah dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X. salah satunya adalah katalis  $\text{MgF}_2$  yang dikalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  sehingga dihasilkan difraktogram seperti pada Gambar 2.7. Pengukuran dilakukan pada range  $2\theta$   $2\text{-}152^\circ$  (Wojciechowska dkk., 2000).



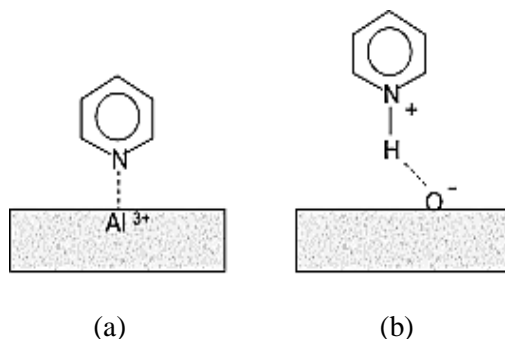
Gambar 2.7 Difraktogram  $\text{MgF}_2$  dengan suhu kalsinasi  $400^\circ\text{C}$

### 2.5.3 Penentuan Keasaman Katalis dengan Adsorpsi Piridin FTIR

Prinsip dari spektroskopi inframerah adalah gerak vibrasi molekul saat dikenai radiasi sinar inframerah. Inti-inti atom suatu molekul yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran saat molekul tersebut menyerap radiasi inframerah. Energi yang diserap menyebabkan kenaikan amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Tipe ikatan tertentu akan memberikan serapan pada panjang gelombang tertentu. Hal ini menyebabkan setiap molekul memiliki spektrum inframerah yang khas, sehingga dapat dibedakan dengan molekul lainnya melalui posisi dan intensitas pita serapannya. Spektroskopi inframerah dapat digunakan untuk penjelasan struktur, identifikasi dan analisis kualitatif (Sastrohamidjojo, 1992).

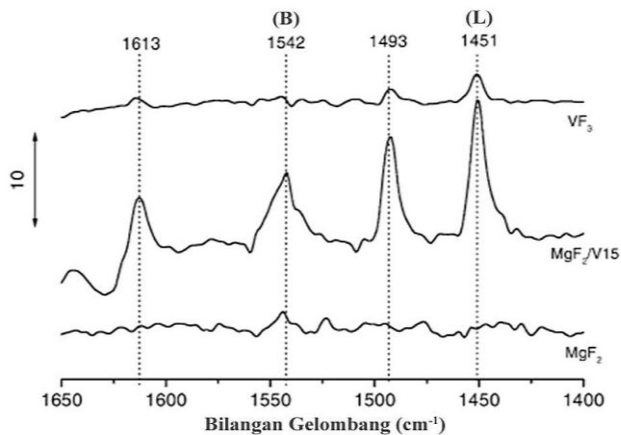
Salah satu metode yang dapat digunakan untuk menentukan keasaman katalis adalah metode adsorpsi piridin-FTIR. Pada metode ini diperlukan *probe* yang akan berinteraksi dengan sisi katalitik suatu katalis (Layman dkk., 2003). Senyawa yang dapat digunakan sebagai *probe* diantaranya adalah  $\text{NH}_3$ , piridin,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , asetonitril dan benzena. Pada penelitian ini *probe* yang digunakan adalah piridin. Piridin dipilih sebagai *probe* karena piridin merupakan basa Lewis yang lebih stabil dan selektif daripada  $\text{NH}_3$ , lebih kuat teradsorpsi daripada  $\text{CO}$  dan  $\text{CH}_3\text{CN}$  serta lebih sensitif terhadap sisi asam Lewis daripada  $\text{NO}$  (Jacobs dkk., 1997 ; Zaki dkk., 2001).

Pada metode ini, piridin sebagai *probe* yang bersifat basa akan teradsorpsi pada permukaan katalis yang bersifat asam. Semakin banyak piridin yang teradsorpsi, maka intensitas spektrum yang dihasilkan semakin tinggi. Spektroskopi inframerah dapat digunakan untuk mengetahui interaksi antara piridin dengan kation logam yang memiliki orbital kosong (sisi asam Lewis) dan interaksi piridin dengan proton membentuk ion piridinium (sisi asam Brønsted) yang secara skematik dapat digambarkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Skema interaksi piridin dengan (a) asam Lewis  
(b) asam Brønsted

Pada umumnya, pita serapan adsorpsi piridin berada pada bilangan gelombang 1700-1270  $\text{cm}^{-1}$ . Pita adsorpsi asam Lewis berada pada bilangan gelombang 1440-1460  $\text{cm}^{-1}$ , sedangkan asam Brønsted pada bilangan gelombang 1550-1545 dan 1640  $\text{cm}^{-1}$  (Layman dkk., 2003). Contoh spektra adsorpsi piridin FTIR dapat dilihat pada Gambar 2.9 yang menunjukkan adanya sisi asam Lewis pada bilangan gelombang 1451  $\text{cm}^{-1}$  dan asam Brønsted pada bilangan gelombang 1542  $\text{cm}^{-1}$  (Kemnitz dkk., 2002).



Gambar 2.9 Spektra adsorpsi piridin FTIR (Kemnitz dkk., 2002)

#### 2.5.4 Pengukuran Luas permukaan dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen

Salah satu teknik untuk pengukuran luas permukaan suatu padatan adalah dengan metode adsorpsi nitrogen. Prinsip yang digunakan pada metode ini adalah fisisorpsi (adsorpsi fisis). Pada proses adsorpsi dikenal istilah adsorbat dan adsorben. Adsorben merupakan senyawa atau material yang dapat menyerap adsorbat, sedangkan adsorbat adalah senyawa atau material yang teradsorpsi

pada permukaan adsorben. Pada metode ini, adsorbat yang sering digunakan adalah nitrogen (Bansal dkk., 2005).

Pada metode ini, pengukuran luas permukaan dilakukan dengan mengalirkan gas nitrogen yang bersifat inert pada permukaan padatan sehingga melapisi permukaan padatan pada lapisan pertama (*monolayer*). Proses ini dilakukan pada suhu 77K dan tekanan vakum. Luas permukaan dihitung dari banyaknya molekul N<sub>2</sub> yang teradsorpsi pada lapisan *monolayer*. Luas permukaan yang dihitung adalah luas permukaan partikel tiap satuan massa atau volume dari suatu padatan (Mikhail dan Robens, 1983).

Pengukuran luas permukaan spesifik dapat dilakukan melalui model interpretasi adsorpsi yang dikembangkan oleh Brunauer, Emmet, dan Teller (BET). Persamaan adsorpsi BET dapat dituliskan seperti Persamaan 2.5.

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.5)$$

W merupakan berat gas N<sub>2</sub> yang teradsorpsi oleh pori pada tekanan P/P<sub>0</sub> (gram), W<sub>m</sub> adalah berat adsorbat yang membentuk lapisan *monolayer* pada padatan (gram), P adalah tekanan uap adsorbat (atm), P<sub>0</sub> adalah tekanan uap murni adsorbat (atm), dan C adalah konstanta BET yang berkaitan dengan energi adsorpsi pada lapisan *monolayer* (Adamson dan Gast, 1997).

### 2.5.5 Spektrofotometer UV-Vis

Faktor utama dalam penentuan konsentrasi analit dengan metode spektrofotometri UV –Vis adalah intensitas warna. Prinsip dari spektrofotometri UV-Vis adalah pengukuran jumlah cahaya yang diserap oleh molekul dalam suatu larutan sebagai fungsi panjang gelombang (Skoog, 2013). Sinar Ultraviolet dan cahaya tampak memiliki energi yang cukup untuk menyebabkan transisi antar tingkat energi elektronik. Panjang gelombang sinar yang

terserap memiliki energi yang sesuai untuk memindahkan sebuah elektron dari tingkat energi yang lebih rendah ke tingkat energi yang lebih tinggi (Owen, 1996).

Jika suatu berkas sinar melewati suatu medium homogen, maka sebagian sinar datang akan diabsorpsi, sebagian akan dipantulkan dan sisanya akan diteruskan, sehingga dapat dinyatakan seperti Persamaan 2.6.

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \quad (2.6)$$

dimana  $I_0$  adalah intensitas sinar datang,  $I_a$  adalah intensitas sinar yang diabsorpsi,  $I_r$  adalah intensitas sinar yang dipantulkan dan  $I_t$  adalah intensitas sinar yang diteruskan. Pada prakteknya, nilai dari  $I_r$  kecil sekali, sehingga persamaannya menjadi seperti Persamaan (2.7).

$$I_0 = I_a + I_t \quad (2.7)$$

Hukum Lambert-Beer menunjukkan bahwa absorbansi sebanding dengan konsentrasi molekul yang diserap dan jarak tempuh sinar yang dinyatakan dalam Persamaan 2.8.

$$A = -\log T = \log \frac{I_t}{I_0} = abc \quad (2.8)$$

dimana  $A$  adalah absorbansi,  $T$  adalah transmitansi,  $a$  adalah absorpsivitas molar/ koefisien ekstingsi ( $\epsilon$ ),  $b$  adalah jarak tempuh sinar dan  $c$  adalah konsentrasi (Skoog, 2013).

Sinar UV-Vis mempunyai panjang gelombang antara 180-780 nm. Pengukuran absorbansi atau transmitansi dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang tertentu dapat digunakan untuk analisis kuantitatif sehingga konsentrasi suatu larutan dapat diketahui. Spektroskopi absorpsi juga dapat digunakan untuk karakterisasi gugus fungsi dalam suatu senyawa (Khopkar, 2007).



## BAB III

### METODOLOGI PENELITIAN

Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  dengan variasi  $x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,34$  dan  $2$  mol. Katalis hasil sintesis kemudian dikarakterisasi, meliputi karakterisasi ikatan yang terbentuk dengan spektrofotometer *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR), struktur kristal padatan dengan difraktometer sinar-X (XRD), penentuan keasaman katalis dengan adsorpsi Piridin-FTIR, dan pengukuran luas permukaan ( $S_{\text{BET}}$ ) dengan metode adsorpsi gas nitrogen. Uji katalisis dilakukan pada reaksi trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan isofitol.

#### 3.1 Alat dan Bahan

##### 3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas sederhana, yaitu kaca arloji, spatula, *magnetic stirrer* dan peralatan plastik meliputi beaker plastik, pipet ukur plastik. Selain itu, juga digunakan neraca analitik, *hot plate-stirrer* dan seperangkat alat refluks. Instrumen yang digunakan adalah difraktometer sinar-X Philips X-Pert, spektrofotometer FTIR *Shimadzu*, adsorpsi  $\text{N}_2$  *Quantachrome Instruments NOVA* dan spektrofotometer Genesys 10S UV-Vis *Thermo Scientific*.

##### 3.1.2 Bahan

Bahan - bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah *Mg turning* (*Merck*, 99,9%), *HF* (*Merck*, 48%), metanol, piridin (*Merck*, 99,5%), n-heksana (*Merck*, 99,5%), trimetilhidrokuinon (*Fluka*, 98%) dan isofitol (*Sigma-Aldrich*, 97%).

### 3.2 Sintesis $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$

Sintesis katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  dilakukan sesuai dengan metode yang dilakukan oleh Wuttke dkk. (2010). Sintesis diawali dengan mereaksikan sejumlah  $\text{Mg turning}$  dengan metanol kering dan direfluks pada suhu  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  sampai terbentuk emulsi putih. Sejumlah stoikiometri HF 48% ditambahkan ke dalam emulsi putih tersebut tetes demi tetes sambil dilakukan pengadukan sampai terbentuk sol. Sol diaduk sampai homogen hingga terbentuk gel. Gel yang telah terbentuk diperam hingga terbentuk gel stabil kemudian dilakukan pengeringan dengan vakum, dilanjutkan dengan kalsinasi  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 5 jam.

### 3.3 Karakterisasi Katalis

#### 3.3.1 Karakterisasi Struktur Kristal Padatan Katalis dengan Difraktometer Sinar-X (XRD)

Katalis hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X. Sebelum dilakukan karakterisasi, sampel digerus sampai halus kemudian diletakkan pada sampel *holder*, dipadatkan dan diratakan permukaannya. Pengukuran dilakukan pada  $2\theta$  antara  $20\text{--}80^{\circ}$  dengan inkremen sebesar  $0,05^{\circ}$ . Sumber sinar yang digunakan untuk pengukuran adalah radiasi sinar  $\text{CuK}_{\alpha}$  dengan panjang gelombang  $1,54\text{ \AA}$ . Difraktogram yang diperoleh kemudian dicocokkan dengan standar program PCPDFWIN dari *database JCPDS-International Centre for Diffraction Data* Tahun 2001.

#### 3.3.2 Karakterisasi dengan Spektrofotometer *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR)

Karakterisasi dengan Spektrofotometer *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR) dilakukan untuk mengetahui ikatan yang terdapat pada sampel. Sebelum dikarakterisasi, sampel katalis hasil sintesis diambil sebanyak 1,5-2 mg dan dicampur dengan

serbuk KBr sebanyak 0,5 gram. Campuran sampel dan KBr digerus hingga sampel dan KBr tercampur secara merata. Campuran yang telah digerus diletakkan pada cetakan pelet dan ditekan dengan penekan hidrolik sehingga terbentuk pelet. Pelet tersebut selanjutnya diletakkan dalam *holder* dan dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.3 Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR

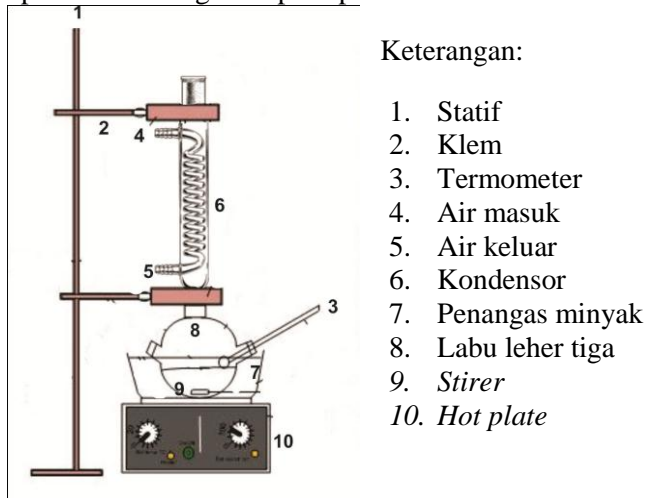
Katalis hasil sintesis ditentukan keasamannya dengan metode adsorpsi piridin-FTIR. Sejumlah katalis hasil sintesis dimasukkan ke dalam pipa kaca kemudian kedua ujungnya disumbat dengan *glass wool*. Sebelum bereaksi dengan piridin, katalis dipanaskan pada suhu 150 °C selama 1 jam dengan dialirkan nitrogen. Setelah itu penutup dibuka dari salah satu ujung yang disumbat dan ditetesi dengan piridin 75 mg kemudian ditutup kembali sumbatan tersebut. Katalis yang telah ditetesi piridin dipanaskan kembali pada suhu 150 °C selama 1 jam dengan dialirkan gas nitrogen. Kemudian katalis didiamkan selama 10 menit pada suhu ruang. Keasaman katalis ditentukan dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang 1900-1300  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.4 Pengukuran Luas Permukaan Katalis dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen

Pengukuran luas permukaan ( $S_{BET}$ ) katalis dilakukan dengan metode adsorpsi gas nitrogen pada suhu 77 K dalam keadaan vakum. Sebelum dilakukan pengukuran  $S_{BET}$ , padatan katalis di *degassing* dengan vakum dan dialiri gas  $\text{N}_2$  dengan laju alir 30  $\text{cm}^3/\text{menit}$  pada suhu 300 °C selama 3 jam. Data yang didapatkan kemudian dianalisis dengan program Quantachrome® ASiQwin™.

### 3.4 Uji Katalis pada Reaksi antara trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan Isofitol

Uji katalisis dari katalis hasil sintesis dilakukan pada reaksi antara TMHQ dan isofitol agar diketahui kinerja katalisisnya. Uji katalis pada reaksi ini dilakukan dengan metode refluks. Peralatan dipersiapkan dan dirangkai seperti pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Reaktor uji katalisis

Uji katalisis diawali dengan memasukkan 0,0152 gram TMHQ dan 0,004 gram katalis ke dalam labu leher tiga. Campuran tersebut kemudian ditambah dengan metanol dan direfluks selama 30 menit pada suhu 60 °C. Selanjutnya 40 µL larutan isofitol ditambahkan ke dalam campuran tetes demi tetes dan direfluks pada suhu 60 °C. Hasil katalisis yang didapatkan kemudian diekstraksi dengan n-heksana sehingga terbentuk dua fasa larutan. Kedua fasa larutan yang terbentuk selanjutnya dipisahkan dan dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis.

Analisis dengan spektrofotometer UV-Vis diawali dengan pengukuran panjang gelombang maksimum dan pembuatan kurva kalibrasi standar dari masing-masing larutan standar yaitu  $\alpha$ -tokoferol dalam pelarut metanol dan n-heksana, TMHQ dan benzofuran dalam pelarut metanol. Persamaan kurva kalibrasi yang diperoleh digunakan untuk perhitungan konsentrasi  $\alpha$ -tokoferol, TMHQ dan benzofuran berdasarkan data absorbansi yang terukur. Data yang diperoleh selanjutnya diolah dan digunakan untuk perhitungan konversi, selektivitas dan *yield* produk melalui Persamaan (3.1), (3.2) dan (3.3).

$$\% \text{ konversi} = \frac{\text{Jumlah massa yang bereaksi}}{\text{Jumlah massa mula-mula}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\% \text{ selektivitas} = \frac{\text{Jumlah massa produk}}{\text{Jumlah massa yang bereaksi}} \times 100\% \quad (3.2)$$

$$yield = \text{Selektivitas} \times \text{Konversi} \quad (3.3)$$

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

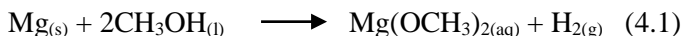
Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  dengan variasi  $x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,34$  dan  $2$  mol. Katalis hasil sintesis kemudian dikarakterisasi, meliputi karakterisasi struktur kristal padatan dengan difraktometer sinar-X (XRD), karakterisasi ikatan dengan spektrofotometer *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR), penentuan keasaman katalis dengan adsorpsi Piridin-FTIR, dan pengukuran luas permukaan ( $S_{\text{BET}}$ ) dengan metode adsorpsi gas nitrogen. Uji katalisis dilakukan pada reaksi antara trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan isofitol. Hasil reaksi katalisis dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis.

#### 4.1 Hasil Sintesis Katalis $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$

Metode yang digunakan untuk sintesis katalis pada penelitian ini adalah metode sol-gel. Metode sol-gel dipilih karena menghasilkan material dengan homogenitas yang tinggi, volume pori dan luas permukaan yang besar serta distribusi ukuran pori yang merata (Perego dan Villa, 1997). Selain itu, metode sol-gel juga dapat dilakukan pada suhu ruang (Wojciechowska dkk., 2000). Menurut Wuttke dkk. (2010), sintesis dengan metode sol-gel pada umumnya meliputi dua tahap yaitu hidrolisis logam alkoksida, biasanya dalam pelarut alkohol atau air dan tahap berikutnya adalah reaksi polimerisasi kondensasi. Pada sintesis  $\text{MgF}_2$  dengan metode sol-gel terdapat sedikit perbedaan pada tahap polimerisasi yang digantikan dengan reaksi fluorolisis karena logam alkoksida direaksikan dengan larutan HF (Wuttke dkk., 2010).

Proses sintesis pada penelitian ini diawali dengan pembuatan logam alkoksida. Pembuatan logam alkoksida dilakukan melalui reaksi antara magnesium *turning* dengan metanol dalam kondisi refluks. Magnesium *turning* berfungsi

sebagai sumber kation  $\text{Mg}^{2+}$ , sedangkan metanol berfungsi sebagai pelarut pada tahap pembentukan magnesium metoksida sekaligus *gelating agent* pada tahap polimerisasi. Saat magnesium bereaksi dengan metanol, akan muncul gelembung-gelembung gas  $\text{H}_2$  karena reaksi antara magnesium dan metanol menghasilkan gas  $\text{H}_2$  seperti pada Persamaan reaksi 4.1.



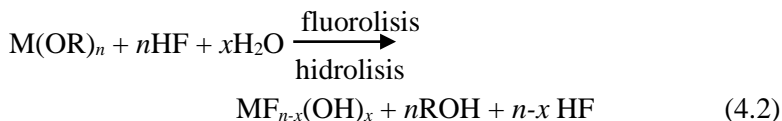
Terbentuknya magnesium metoksida ditandai dengan terbentuknya emulsi putih seperti pada Gambar 4.1. Magnesium metoksida berperan sebagai prekursor pada pembentukan sol (Wuttke,2010).



Gambar 4.1 Emulsi  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$

Proses selanjutnya dari sintesis katalis pada penelitian ini adalah proses pembentukan sol. Prekursor magnesium metoksida yang telah disintesis selanjutnya ditambah dengan larutan HF tetes demi tetes. Penambahan HF tetes demi tetes bertujuan agar prekursor terdispersi secara merata. Penambahan HF dalam  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  akan membentuk sol (Wuttke, 2010). Terbentuknya sol ditandai dengan bertambahnya kekeruhan campuran. Sol yang terbentuk diaduk secara terus menerus dengan batuan *magnetic stirrer* sehingga terbentuk gel yang ditandai dengan berkurangnya kekeruhan campuran dan campuran menjadi lebih kental. Saat  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  bereaksi dengan HF, maka akan terjadi reaksi kompetisi antara reaksi fluorolisis (reaksi dengan HF) dan reaksi

hidrolisis (reaksi dengan air). Laju reaksi fluorolisis lebih tinggi dibandingkan dengan reaksi hidrolisis sehingga logam fluorida lebih dominan terbentuk. Reaksi kompetisi yang terjadi dapat diilustrasikan pada Persamaan 4.2 (Candu, 2011).



Gel yang terbentuk kemudian diperam (*aging*) agar terbentuk gel stabil. Setelah proses pemeraman akan terbentuk dua fasa yaitu fasa gel (gel stabil) berwarna putih dan fasa cair (pelarut) transparan berwarna putih. Kemudian larutan yang terdiri dari dua fasa diuapkan fasa cairnya dengan vakum pada suhu 70 °C sehingga didapatkan padatan putih yang sudah kering. Padatan ini selanjutnya digerus dan dikalsinasi pada suhu 300 °C agar diperoleh padatan yang stabil yang ditampilkan pada Gambar 4.2. Padatan yang dihasilkan selanjutnya dikarakterisasi dengan instrumen yang sesuai dengan data yang diperlukan.



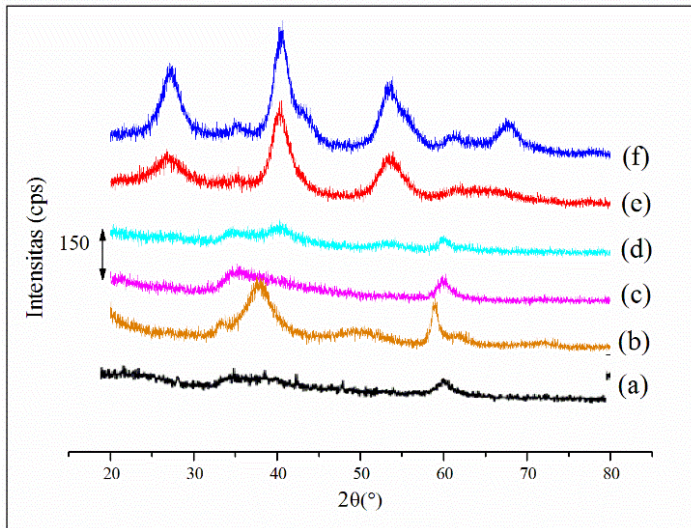
Gambar 4.2 Padatan katalis hasil sintesis (a)  $\text{MgF}_2$ , (b)  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  (c)  $\text{MgFOH}$  (d)  $\text{MgF}_{0.66}(\text{OH})_{1.34}$  (e)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$



## 4.2 Hasil Karakterisasi

### 4.2.1 Hasil Karakterisasi Struktur Padatan Katalis dengan XRD

Karakterisasi dengan XRD dilakukan untuk mengetahui struktur kristal katalis. Difraktogram yang diperoleh dari penelitian ini dicocokkan dengan data standar program PCPDFWIN dari *database JCPDS-International Centre for Diffraction Data* Tahun 2001 juga dengan data hasil penelitian sebelumnya yaitu penelitian dari Telleria (2013) dan Scholz (2012). Difraktogram hasil karakterisasi ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Difraktogram katalis (a) MgFOH (Scholz, 2012) (b)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (c)  $\text{MgF}_{0.66}(\text{OH})_{1.34}$  (d) MgFOH (e)  $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$  (f)  $\text{MgF}_2$ .

Pada Gambar 4.3 dapat terlihat bahwa difraktogram sampel memiliki puncak lebar yang merupakan indikasi sampel bersifat amorf. Sampel  $\text{MgF}_2$  memiliki puncak pada  $2\theta$  27, 40, 53

dan  $67^\circ$  sesuai dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Telleria (2013) yang menyatakan bahwa puncak  $\text{MgF}_2$  terdapat pada  $2\theta = 27, 40, 53^\circ$ . Sampel  $\text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$  juga memiliki puncak karakteristik  $\text{MgF}_2$  dengan intensitas puncak yang lebih rendah dari dan  $\text{MgF}_2$  tidak terdapat puncak pada  $2\theta 67^\circ$ .

Jika dicocokkan dengan standar  $\text{MgF}_2$ , sampel  $\text{MgFOH}$  memiliki puncak pada  $2\theta 40^\circ$  yang merupakan puncak dari  $\text{MgF}_2$ . Hal ini menunjukkan bahwa  $\text{MgFOH}$  memiliki kemiripan struktur dengan  $\text{MgF}_2$ . Selain itu, sampel  $\text{MgFOH}$  dan  $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$  yang telah disintesis memiliki difraktogram yang mirip dengan sampel  $\text{MgFOH}$  yang telah disintesis oleh Scholz (2012).

Hasil pencocokan difraktogram sampel  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dengan difraktogram standar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  yang terdapat dalam *database* JCPDS PDF No. 44-1482 menunjukkan kecocokan pada  $2\theta 33, 37$  dan  $59^\circ$ . Hasil ini menunjukkan bahwa sampel  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  memiliki struktur kristal yang sesuai dengan standar yaitu struktur *brucite*.

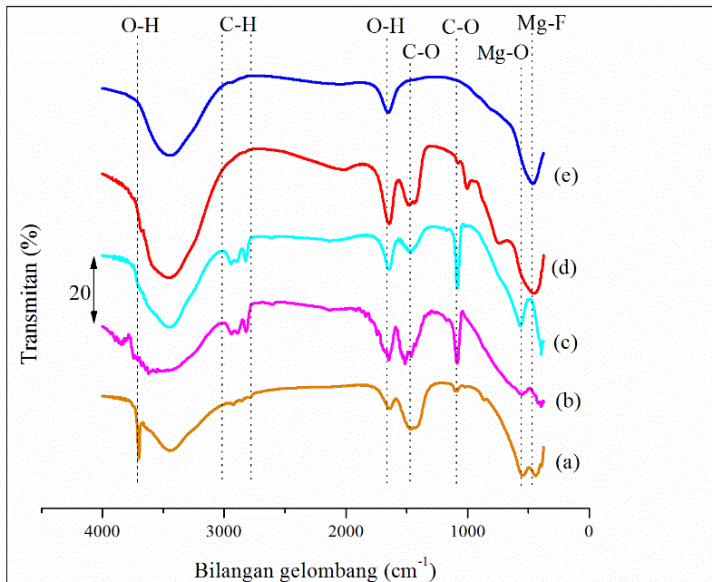
#### 4.2.2 Hasil Karakterisasi Ikatan dengan Spektrofotometer FTIR

Padatan *xerogel* dan katalis hasil sintesis sesudah kalsinasi dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui ikatan yang terdapat dalam katalis. Spektra yang dihasilkan dari katalis hasil sintesis sebelum kalsinasi ditampilkan pada Gambar 4.4.

Perbedaan yang jelas antara spektra  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dengan *xerogel*  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  dapat dilihat pada Gambar 4.4. Hal ini ditunjukkan dengan munculnya puncak tajam pada bilangan gelombang  $3700 \text{ cm}^{-1}$ . Menurut Scholz (2012), pita serapan pada bilangan gelombang tersebut dikonfirmasi sebagai gugus OH terisolasi pada  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Semua *xerogel* hasil sintesis memiliki puncak lebar pada bilangan gelombang  $3700\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ , yang menunjukkan adanya molekul air yang terserap pada *xerogel*. Keberadaan molekul air yang terserap pada permukaan *xerogel* juga dikuatkan dengan

adanya puncak pada bilangan gelombang  $1640\text{ cm}^{-1}$  akibat adanya vibrasi *bending* H-OH.

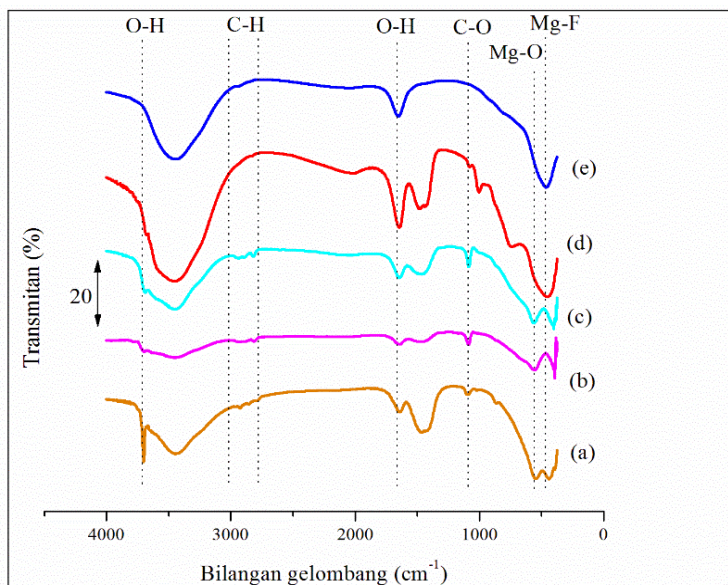


Gambar 4.4 Spektra FTIR *xerogel* hasil sintesis sebelum kalsinasi (a)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (b)  $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$  (c)  $\text{MgFOH}$  (d)  $\text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$  (e)  $\text{MgF}_2$

Sampel  $\text{MgFOH}$  dan  $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$  memiliki puncak kecil pada bilangan gelombang  $3000\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$  dengan intensitas puncak yang menurun seiring dengan bertambahnya kandungan fluorida dalam sampel katalis seperti terlihat pada Gambar 4.4. Pita serapan pada bilangan gelombang  $3000\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$  tersebut menunjukkan adanya vibrasi ikatan C-H pada senyawa alkoksi dalam sampel. Keberadaan senyawa alkoksi dalam sampel juga dikonfirmasi dengan adanya puncak pada bilangan gelombang  $1080\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan ikatan vibrasi C-O (Prescott, 2005).

*Xerogel* hasil sintesis dengan kandungan fluorida  $\leq 1$  memiliki pita serapan pada bilangan gelombang  $550\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya vibrasi ikatan Mg-O, sedangkan katalis  $\text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$  dan  $\text{MgF}_2$  memiliki serapan pada bilangan gelombang  $460\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ikatan Mg-F (Prescott, 2005).

*Xerogel* hasil sintesis yang telah dikeringkan dengan vakum masih mengandung gugus metoksi, sehingga perlu dilakukan kalsinasi. Spektra FTIR katalis hasil sintesis yang telah dikalsinasi ditampilkan pada Gambar 4.5.



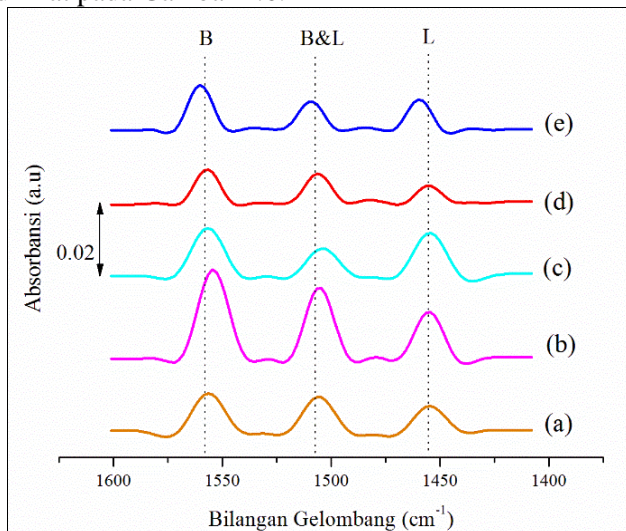
Gambar 4.5 Spektra FTIR katalis setelah kalsinasi (a)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (b)  $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$  (c)  $\text{MgFOH}$  (d)  $\text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$  (e)  $\text{MgF}_2$

Setelah dilakukan kalsinasi, puncak kecil pada bilangan gelombang  $3000\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$  dan puncak pada bilangan gelombang  $1080\text{ cm}^{-1}$  yang terdapat dalam sampel  $\text{MgFOH}$  dan

$\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$  telah berkurang bahkan hilang. Hal ini menunjukkan bahwa magnesium metoksida yang awalnya masih terdapat dalam sampel telah hilang setelah proses kalsinasi.

#### 4.2.3 Hasil Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR

Pada penelitian ini keasaman katalis ditentukan dengan metode adsorpsi piridin-FTIR. Keasaman pada katalis memiliki peranan yang penting untuk suatu reaksi kimia yang akan dikatalisis. Sebelum ditetesi piridin dan dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR, dilakukan preparasi sampel terlebih dahulu yang bertujuan untuk menghilangkan air yang terserap pada katalis. Sampel ini selanjutnya dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil spektra adsorpsi piridin-FTIR dari masing-masing katalis dapat dilihat pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Profil keasaman katalis hasil sintesis (a)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (b)  $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$  (c)  $\text{MgFOH}$  (d)  $\text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$  (e)  $\text{MgF}_2$

Sisi asam Lewis dan asam Brønsted pada spektra FTIR dapat dibedakan karena kedua sisi asam tersebut memiliki karaktersitik yang khas (Layman dkk., 2003). Pada spektra FTIR Gambar 4.5 terdapat tiga pita serapan yang dihasilkan oleh semua sampel katalis yaitu pada bilangan gelombang 1550, 1500 dan  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Menurut Layman dkk. (2003), pita serapan berada pada bilangan gelombang  $1440\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$  merupakan serapan asam Lewis, sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang  $1550\text{--}1545\text{ cm}^{-1}$  merupakan serapan asam Brønsted. Menurut Cochon dkk. (2012), pita serapan pada bilangan gelombang antara  $1500\text{--}1569\text{ cm}^{-1}$  merupakan pita serapan gabungan dari asam Lewis dan asam Brønsted yang berhimpitan.

Penentuan secara semikuantitatif sisi asam katalis diperoleh melalui integrasi luasan dibawah puncak spektra FTIR dengan massa katalis yang sama. Hasil integrasi luasan dibawah puncak untuk masing-masing katalis dapat dilihat pada Tabel 4.1.

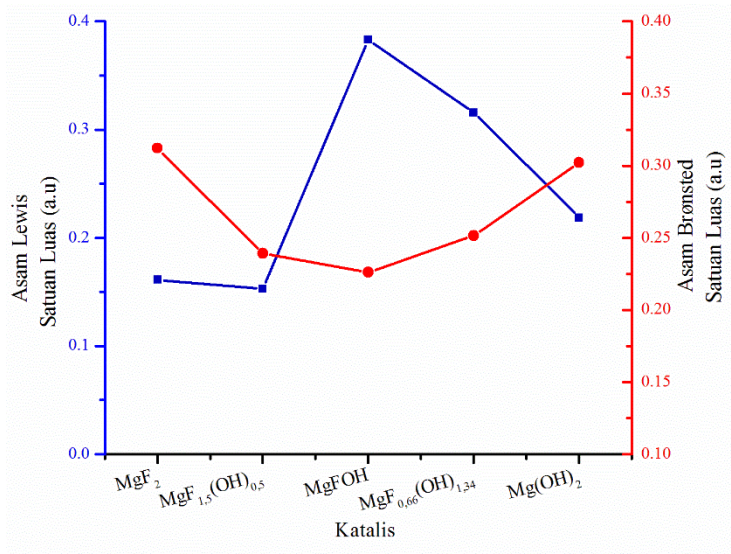
Tabel 4.1 Luas hasil integrasi di bawah puncak pada keasaman Lewis dan Brønsted

Katalis	Luas hasil integrasi di bawah puncak (satuan luas)	
	Asam Lewis	Asam Brønsted
<b>MgF<sub>2</sub></b>	0.161	0.312
<b>MgF<sub>1,5</sub>(OH)<sub>0,5</sub></b>	0.153	0.239
<b>MgFOH</b>	0.383	0.226
<b>MgF<sub>0,66</sub>(OH)<sub>1,34</sub></b>	0.316	0.252
<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	0.219	0.302

Dari data pada Tabel 4.1 dapat dibuat grafik kecenderungan sifat asam dari katalis hasil sintesis yang ditunjukkan pada Gambar 4.6. Urutan sisi asam Lewis mulai dari

yang terbesar hingga terkecil adalah  $\text{MgFOH} > \text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{MgF}_2 > \text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$  dan urutan sisi asam Brønsted mulai dari yang terbesar hingga terkecil adalah  $\text{MgF}_2 > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5} > \text{MgFOH}$ .

Pada Gambar 4.7 dapat dilihat bahwa sampel  $\text{MgFOH}$  dimana perbandingan jumlah mol F dan H sama, memiliki sisi asam Lewis yang paling tinggi, sedangkan pada kurva kecenderungan asam Brønsted, diketahui bertambah secara perlahan dengan bertambahnya OH pada  $\text{MgFOH}$ .



Gambar 4.7 Aluran katalis terhadap luasan dibawah puncak :  
(—) asam Lewis, dan (—) asam Brønsted

#### 4.2.4 Hasil Pengukuran Luas Permukaan Katalis dengan Metode Adsorpsi Gas Nitrogen

Salah satu faktor yang dapat mempengaruhi aktivitas katalis adalah luas permukaan. Luas permukaan yang dimaksud adalah luas permukaan suatu padatan per satuan massa (Jankowska, 1991). Pada penelitian ini, luas permukaan katalis



( $S_{BET}$ ) diukur dengan metode adsorpsi gas nitrogen. Hasil pengukuran luas permukaan katalis hasil sintesis dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Luas Permukaan Katalis

Katalis	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
<b>MgF<sub>2</sub></b>	40,231
<b>MgF<sub>1,5</sub>(OH)<sub>0,5</sub></b>	35,063
<b>MgFOH</b>	92,488
<b>MgF<sub>0,66</sub>(OH)<sub>1,34</sub></b>	26,884
<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	132,130

Hasil pengukuran luas permukaan katalis pada Tabel 4.2 menunjukkan terjadinya penurunan luas permukaan yang tidak terlalu signifikan pada katalis MgF<sub>1,5</sub>(OH)<sub>0,5</sub> dan penurunan drastis pada katalis MgF<sub>0,66</sub>(OH)<sub>1,34</sub>. Akan tetapi pada katalis MgF<sub>2</sub>, MgFOH, dan Mg(OH)<sub>2</sub> terjadi peningkatan luas permukaan seiring dengan berkurangnya kandungan fluorida pada sampel. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Scholz (2012) yang menyatakan bahwa luas permukaan ( $S_{BET}$ ) menurun dengan bertambahnya kandungan fluorida dalam sampel. Dari data tersebut tidak dapat diambil kesimpulan secara umum tentang pengaruh jumlah OH pada katalis terhadap luas permukaan.

#### 4.3 Hasil Aktivitas, *Yield* dan Selektivitas

Katalis MgF<sub>2-x</sub>(OH)<sub>x</sub> (x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 1,34 dan 2 mol) yang telah dikarakterisasi selanjutnya diuji aktivitas dan selektivitasnya pada reaksi antara TMHQ dengan isofitol. Reaksi ini dipilih karena dalam reaksinya dibutuhkan katalis yang bersifat asam (Wang dan Xu, 2004). Reaksi antara TMHQ dan isofitol juga menghasilkan produk yang bermanfaat yaitu  $\alpha$ -tokoferol dan benzofuran



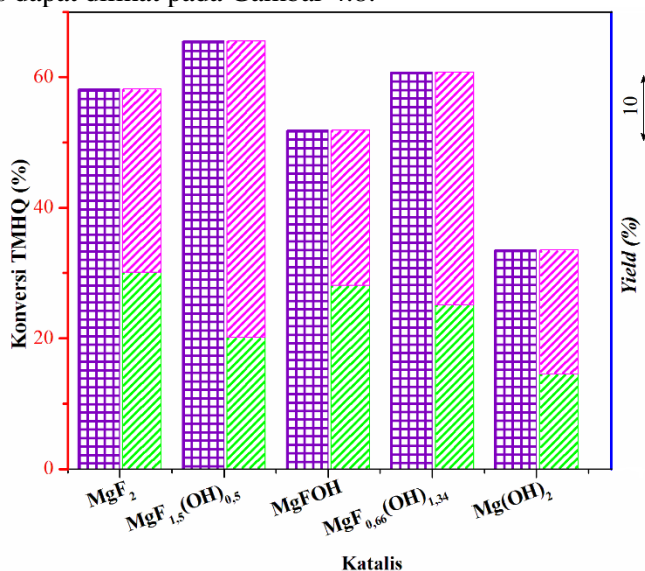
(Bonrath dan Netscher, 2005), sehingga dalam penelitian ini diamati kedua produk tersebut dan hasil produk reaksi lain yang terbentuk, selain keduanya dianggap sebagai produk samping.

Aktivitas katalis analog dengan nilai konversi jika reaksi katalisis dilakukan pada kondisi yang sama dalam hal waktu reaksi, suhu reaksi, dan jumlah molekul reaktan dan katalis yang ditambahkan. Oleh karena itu uji aktivitas masing-masing katalis dilakukan pada reaksi yang sama yaitu reaksi antara TMHQ dan isofitol serta kondisi reaksi yang sama. Pada penelitian ini, reaksi diawali dengan mencampurkan TMHQ dan katalis dalam pelarut metanol yang bertujuan untuk mengaktivasi TMHQ. Metanol dipilih sebagai pelarut karena TMHQ larut sempurna dalam metanol (Krahl dan Kemnitz, 2006) dan katalis tidak larut dalam metanol. Penelitian yang dilakukan oleh Candu dkk. (2011) tentang sintesis  $\alpha$ -tokoferol dengan katalis MF<sub>x</sub> melaporkan bahwa aktivasi TMHQ terlebih dahulu dapat meningkatkan selektivitas katalis terhadap  $\alpha$ -tokoferol, sedangkan menurut Setyawati (2010) jika dilakukan aktivasi isofitol terlebih dahulu maka katalis lebih selektif terhadap benzofuran. Setelah proses aktivasi TMHQ, dilakukan penambahan isofitol dan reaksi dilanjutkan selama 3 jam dalam sistem refluks.

Produk yang diperoleh dari reaksi katalisis selanjutnya dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif dengan spektrofotometer UV-Vis. Analisis kualitatif diperoleh dari pengukuran panjang gelombang maksimum reaktan dan produk reaksi. Reaktan yang diukur panjang gelombang maksimumnya adalah TMHQ dan diperoleh panjang gelombang maksimum pada 352,8 nm. Produk reaksi yang diukur panjang gelombang maksimumnya adalah  $\alpha$ -tokoferol dan benzofuran. Hasil pengukuran masing-masing senyawa standar tersebut secara berurutan diperoleh panjang gelombang maksimum pada 291 dan 338 nm (Lampiran D). Panjang gelombang maksimum  $\alpha$ -tokoferol yang didapatkan sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh Eitenmiller dan Lee (2004), bahwa panjang gelombang 292 nm merupakan panjang

gelombang  $\alpha$ -tokoferol. Setelah penentuan panjang gelombang, dilakukan pembuatan kurva kalibrasi sehingga didapatkan persamaan dengan regresi linear yang selanjutnya digunakan dalam penentuan konsentrasi TMHQ,  $\alpha$ -tokoferol dan benzofuran. Data konsentrasi tersebut digunakan untuk perhitungan konversi, selektivitas dan hasil reaksi/*yield* secara berturut-turut dengan Persamaan (3.1), (3.2) dan (3.3).

Hasil perhitungan persentase konversi TMHQ dan *yield* produk reaksi (benzofuran dan produk lain) untuk masing-masing katalis dapat dilihat pada Gambar 4.8.



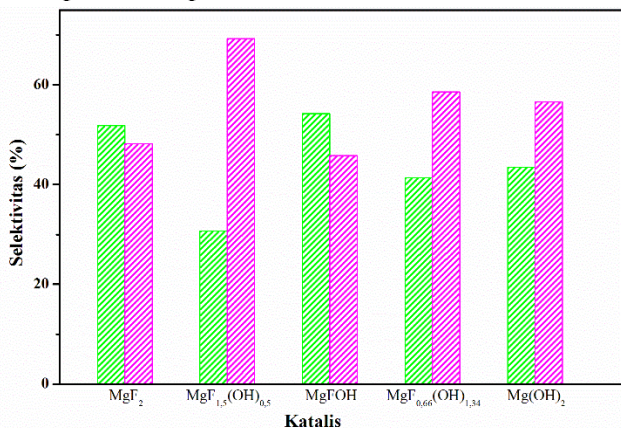
Gambar 4.8 Histogram konversi TMHQ dan hasil reaksi (*yield*) terhadap katalis (▨ = konversi; ▨ = *yield* benzofuran; ▨ = *yield* lain-lain)



Pada Gambar 4.8, dapat diketahui bahwa katalis hasil sintesis menghasilkan nilai konversi TMHQ antara 33,5-65,52%. Hal ini menunjukkan bahwa katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  merupakan katalis yang aktif dan dapat digunakan sebagai katalis pada reaksi

antara trimetilhidrokuinon dan isofitol. Katalis yang menghasilkan konversi TMHQ paling tinggi adalah katalis  $\text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$  yaitu sebesar 65,52%.

Selain konversi TMHQ, juga dihitung *yield* masing-masing produk reaksi yaitu  $\alpha$ -tokoferol dan benzofuran. Namun pada penelitian ini, penggunaan katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  pada reaksi antara TMHQ dan isofitol tidak menghasilkan  $\alpha$ -tokoferol sebagai produk, sehingga produk yang dihasilkan hanya benzofuran dan produk lain. *Yield* terhadap benzofuran paling tinggi dihasilkan oleh katalis  $\text{MgF}_2$  yaitu sebesar 30,12%, sedangkan *yield* terhadap benzofuran terendah dihasilkan oleh katalis  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Histogram pada Gambar 4.8, dapat dilihat bahwa jumlah OH katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  tidak berpengaruh pada *yield* benzofuran.

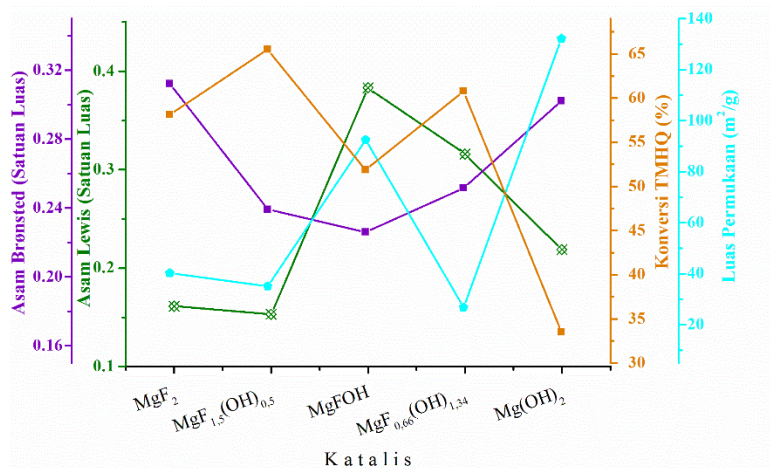
Selain konversi TMHQ dan *yield*, besarnya selektivitas terhadap masing-masing produk untuk setiap katalis juga dihitung. Hasil perhitungan selektivitas terhadap benzofuran dan produk lain-lain dapat dilihat pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Histogram selektivitas katalis terhadap produk (  = selektivitas benzofuran;  = selektivitas produk lain)

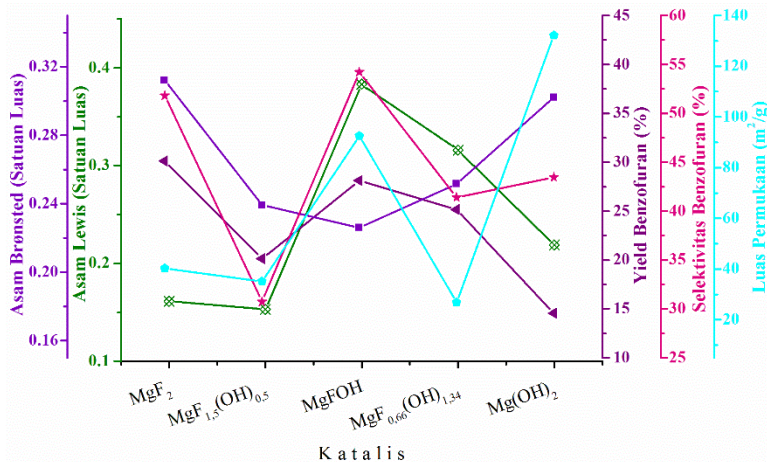
Selektivitas benzofuran tertinggi dihasilkan oleh katalis  $\text{MgFOH}$  yaitu sebesar 54,21%, sedangkan selektivitas terendah dihasilkan oleh katalis  $\text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$ . Data tersebut menunjukkan bahwa tidak adanya keteraturan antara jumlah OH pada katalis dengan selektivitas benzofuran.

Pada penelitian ini juga dibahas tentang korelasi antara hasil karakterisasi dengan hasil uji katalisis. Hasil karakterisasi yang dimaksud adalah luas permukaan dan keasaman katalis, sedangkan hasil katalisis adalah konversi TMHQ, *yield* dan selektivitas. Korelasi antara konversi TMHQ dengan luas permukaan dan keasaman Lewis serta Brønsted tidak menunjukkan kecenderungan yang sama seperti terlihat pada Gambar 4.10. Hal ini menunjukkan bahwa luas permukaan dan keasaman katalis tidak berpengaruh terhadap nilai konversi TMHQ.



Gambar 4.10 Kurva korelasi antara keasaman pada katalis dan luas permukaan dengan konversi TMHQ (—■— = keasaman Brønsted; —x— = keasaman Lewis; —●— = luas permukaan ( $S_{\text{BET}}$ ); —○— = konversi TMHQ)

Korelasi antara selektivitas dan *yield* benzofuran dengan keasaman katalis, baik asam Lewis maupun asam Brønsted serta luas permukaan, dapat dilihat pada Gambar 4.11.



Gambar 4.11 Kurva korelasi antara keasaman pada katalis dan luas permukaan dengan *yield* dan selektivitas benzofuran (—■— = keasaman Brønsted; —x— = keasaman Lewis; —●— = luas permukaan ( $S_{BET}$ ); —★— = selektivitas benzofuran; —▲— = *yield* benzofuran)

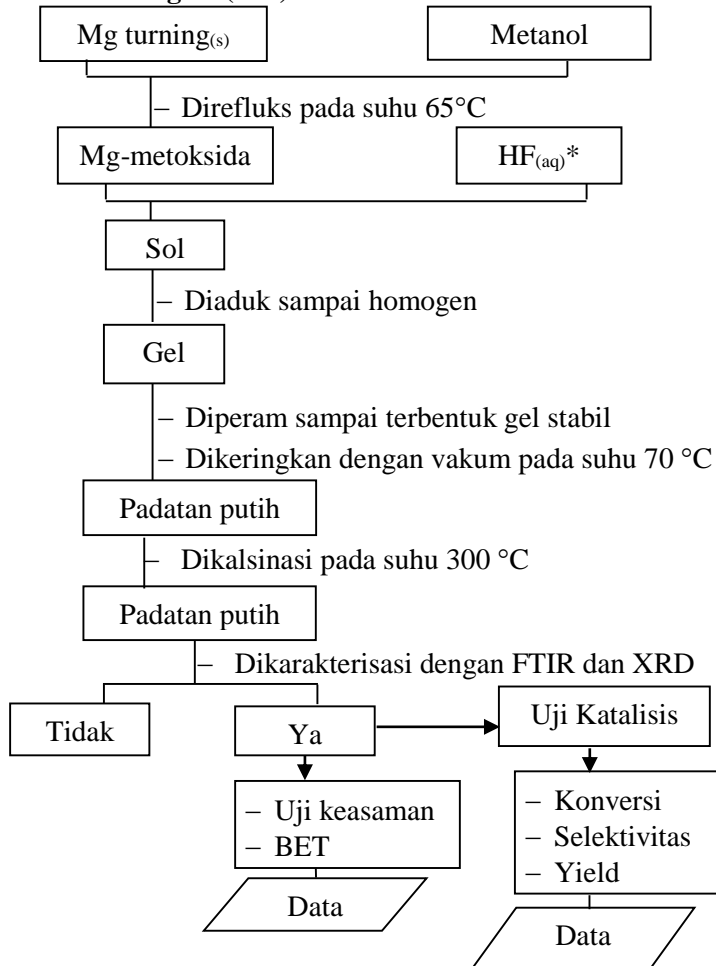
Terlihat kecenderungan yang hampir sama antara *yield* benzofuran dengan keasaman Lewis, sehingga dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi keasaman Lewis pada katalis, semakin tinggi *yield* benzofuran. Selektivitas terhadap benzofuran juga memiliki kecenderungan yang hampir sama dengan luas permukaan. Semakin tinggi luas permukaan, semakin tinggi selektivitas terhadap benzofuran. Selektivitas terhadap benzofuran juga memiliki kecenderungan yang mirip dengan keasaman Lewis, kecuali pada katalis Mg(OH)<sub>2</sub> yang tidak memiliki fluorida, selektivitas menurun pada saat keasaman Lewis menurun. Secara garis besar, keasaman Lewis dapat mempengaruhi selektivitas dan

*yield* benzofuran. Kecenderungan asam Brønsted dengan selektivitas dan *yield* benzofuran hampir sama pada katalis hasil sintesis yang mengandung OH. Pada katalis  $\text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$  dan  $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$  selektivitas dan *yield* menurun seiring dengan menurunnya keasaman Brønsted. Berdasarkan pembahasan tersebut dapat disimpulkan bahwa keasaman Lewis dan Brønsted dapat mempengaruhi selektivitas dan *yield* benzofuran pada reaksi antara TMHQ dan isofitol.

## LAMPIRAN

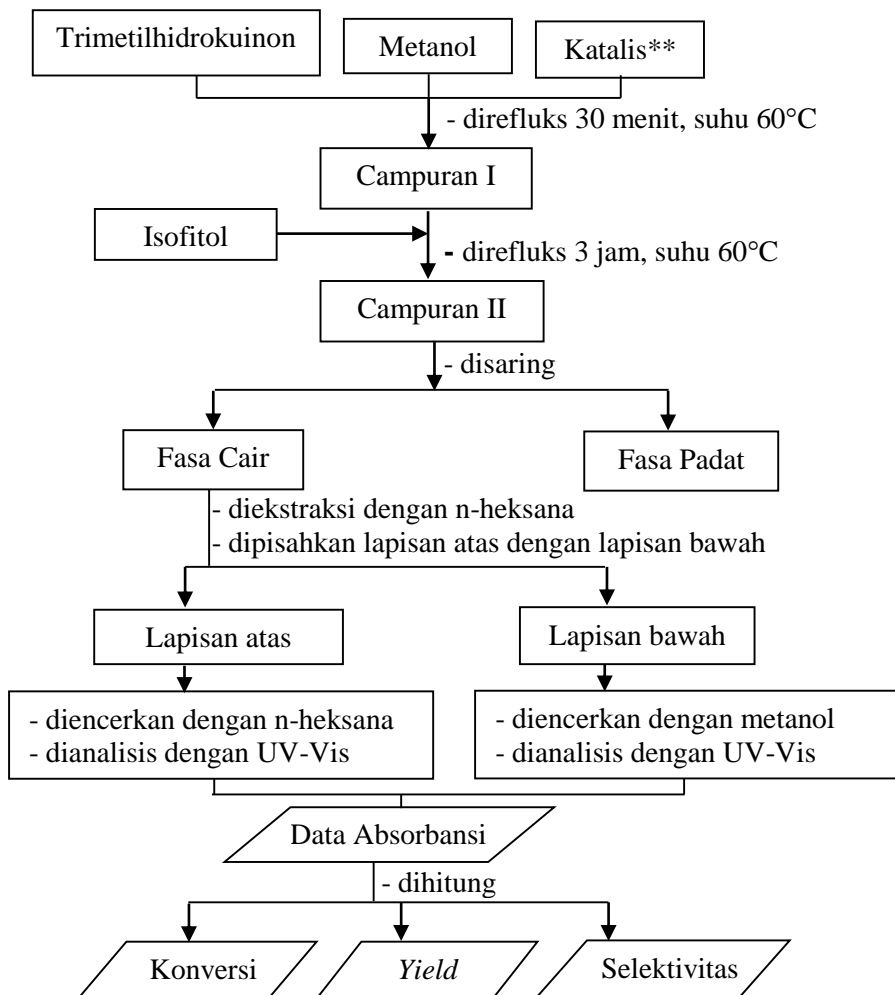
### LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

#### 1. Sintesis $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$



\*dengan variasi mol HF 0; 0,5; 1; 1,34 dan 2 mol

## 2. Uji Katalisis pada Reaksi antara Trimetilhidrokuinon dan Isofitol



\*\*Katalis =  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  ( $x = 0; 0,5; 1; 1,34$  dan  $2$  mol).



## LAMPIRAN B: DATA BASE XRD

### Database JCPDS-Internasional Centre of Diffarction Data PCPDFWIN 2001

#### 1. MgF<sub>2</sub>

70-2269		Wavelength= 1.54060					C
MgF2		2 $\theta$	Int	h	k	l	
Magnesium Fluoride		27.229	999*	1	1	0	
		35.254	173	1	0	1	
		38.888	7	2	0	0	
		40.430	767	1	1	1	
		43.700	247	2	1	0	
		53.489	641	2	1	1	
		56.169	234	2	2	0	
		60.788	144	0	0	2	
		63.517	41	3	1	0	
		64.611	18	2	2	1	
		67.838	101	1	1	2	
		68.078	311	3	0	1	
		71.461	42	3	1	1	
		73.757	9	3	2	0	
		74.549	1	2	0	2	
		77.818	40	2	1	2	
		81.274	4	3	2	1	
		83.483	26	4	0	0	
		86.671	30	4	1	0	
		87.434	80	2	2	2	
		89.647	39	3	3	0	
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated							
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/1 $\sigma$ : 1.53							
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)							
Ref: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979)							
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 $_2$ /mmm (136)							
a: 4.628(5) b:		c: 3.045(3) A:		C: 0.6580			
$\alpha$ :		$\beta$ :		$\gamma$ :		Z: 2 mp:	
Ref: Ibid.							
Dx: 3.173 Dm:		ICSD #: 008121					
Peak height intensity, R-factor: 0.010. Single-crystal data used. PSC: tP6. Structural reference: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979). Mwt: 62.30. Volume[CD]: 65.22.							



## LAMPIRAN C : LUAS PERMUKAAN ( $S_{\text{BET}}$ )

### 1. Katalis $\text{MgF}_2$

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA Instruments  
©1994-2008, Quantachrome Instruments  
version 2.2



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Indra Nafiyanto	Date: 2016/03/03	Operator: Indra Nafiyanto	Date: 3/11/2016
Sample ID: SAA 028 2016	Filename: C:\QCD\data\Physisorb\ISAA 028 2016.qps		
Sample Desc: $\text{MgF}_2$	Comment: terkalibrasi		
Sample weight: 0.158 g	Sample Volume: 0.00946 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 219.9 min	End of run: 2016/03/03 18:46:53	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 56			

#### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350K
<b>Molec. Wt.:</b>	28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å <sup>2</sup>
		<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc

#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/P <sub>0</sub> ]	Volume@STP [cc/g]	1/[W(P <sub>0</sub> /P) - 1]	Relative Pressure [P/P <sub>0</sub> ]	Volume@STP [cc/g]	1/[W(P <sub>0</sub> /P) - 1]
6.41520e-02	8.4147	6.5180e+00	2.00371e-01	10.8095	1.8378e+01
8.04970e-02	8.7524	8.0030e+00	2.24914e-01	11.3624	2.0434e+01
9.97440e-02	9.1181	9.7222e+00	2.49508e-01	11.8340	2.2478e+01
1.25000e-01	9.5707	1.1943e+01	2.74950e-01	12.3308	2.4568e+01
1.50030e-01	10.0115	1.4107e+01	2.99289e-01	12.8210	2.6655e+01
1.75214e-01	10.4579	1.6253e+01			

#### BET summary

Slope =	85.367
Intercept =	1.196e+00
Correlation coefficient, r =	0.999919
C constant =	72.357
Surface Area =	40.231 m <sup>2</sup> /g

## 2. Katalis $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$

ASAP 2020 V4.02 (V4.02 E)

Unit 1

Serial # 2041

Page 8

Sample: Husnul 1  
 Operator: Lab Kimia  
 Submitter: UNJ  
 File: C:\2020\DATA\000-091 SMP

Started: 3/31/2016 9:50:33 AM  
 Completed: 3/31/2016 12:16:11 PM  
 Report Time: 3/31/2016 12:16:11 PM  
 Sample Mass: 0.2500 g  
 Cold Free Space: 83.0418 cm<sup>3</sup>  
 Ambient Temperature: 22.00 °C  
 Automatic Degas: Yes

Analysis Adsorptive: N2  
 Analysis Bath Temp: -195.762 °C  
 Thermal Correction: No  
 Warm Free Space: 27.5015 cm<sup>3</sup> Measured  
 Equilibration Interval: 5 s  
 Low Pressure Dose: None

### BET Surface Area Report

BET Surface Area: 35.0628 ± 0.3258 m<sup>2</sup>/g  
 Slope: 0.123068 ± 0.001135 g/cm<sup>2</sup> STP  
 Y-Intercept: 0.001086 ± 0.000205 g/cm<sup>2</sup> STP  
 C: 114.324032  
 Qm: 8.0545 cm<sup>3</sup>/g STP  
 Correlation Coefficient: 0.9998724  
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm<sup>2</sup>

Relative Pressure (P/P <sub>0</sub> )	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	1/[Q(P <sub>0</sub> /P - 1)]
0.066049769	7.5795	0.009331
0.111971859	8.4768	0.014875
0.164510025	9.3018	0.021168
0.216638531	10.0217	0.027595
0.268034329	10.6872	0.034264

### 3. Katalis MgFOH

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA Instruments  
©1994-2008, Quantachrome Instruments  
version 2.2



<b>Analysis</b>	<b>Date:</b> 2016/03/11	<b>Report</b>	<b>Date:</b> 3/14/2016
Operator: Indra Nafiyanto	Filename:	Operator: Indra Nafiyanto	
Sample ID: SAA 030 2016	Comment:	C:\QCdata\Physisorb\SAA 030 2016.qps	
Sample Desc: MgFOH	Sample Volume:	0.01558 cc	
Sample weight: 0.114 g	Outgas Temp:	300.0 C	
Outgas Time: 3.0 hrs	Bath Temp:	77.3 K	
Analysis gas: Nitrogen	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	End of run:	2016/03/11 21:25:36	Instrument: Nova Station A
Analysis Time: 324.9 min			
Cell ID: 96			

#### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å²
		<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc

#### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.92270e-02	17.5014	2.3570e+00	1.97092e-01	24.8780	7.8947e+00
7.61650e-02	19.3797	3.4039e+00	2.21578e-01	25.9175	8.8029e+00
9.78520e-02	20.5344	4.2263e+00	2.47097e-01	26.8855	9.7305e+00
1.21682e-01	21.6642	5.1262e+00	2.71997e-01	28.0565	1.0655e+01
1.46740e-01	22.7553	6.0469e+00	2.96699e-01	29.1468	1.1581e+01
1.71750e-01	23.8178	6.9665e+00			

#### BET summary

Slope =	37.069
Intercept =	5.844e-01
Correlation coefficient, r =	0.999980
C constant =	64.428
Surface Area =	92.488 m²/g

#### 4. Katalis $\text{MgF}_{0.66}(\text{OH})_{1.34}$

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA Instruments  
©1994-2006, Quantachrome Instruments  
version 2.2



##### Analysis

Operator: Indra Nafiyanto  
Sample ID: SAA.041.2016  
Sample Desc:  $\text{MgO} \cdot 0.67(\text{OH})_{1.34}$   
Sample weight: 0.1523 g  
Outgas Time: 3.0 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 305.7 min  
Cell ID: 95

Date: 2016/04/14

Filename: C:\QCdata\Physisorb\SAA041.2016.qps  
Comment: terkalsibrasi  
Sample Volume: 0.06415 cc  
Outgas Temp: 300.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 60/60 sec (ads/des)  
End of run: 2016/04/14 19:44:56

##### Report

Operator: Indra Nafiyanto  
Date: 4/15/2016  
Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A

#### Multi-Point BET

##### Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350 K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>		

##### Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [W([Po/P] - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [W([Po/P] - 1)]
5.33820e-02	5.3111	8.4954e+00	2.01698e-01	7.3030	2.7681e+01
7.39200e-02	5.6876	1.1228e+01	2.26449e-01	7.6047	3.0800e+01
1.00246e-01	6.0769	1.4669e+01	2.55807e-01	7.9797	3.4466e+01
1.26083e-01	6.4052	1.8011e+01	2.77889e-01	8.2629	3.7260e+01
1.51438e-01	6.7096	2.1262e+01	2.99582e-01	8.5550	4.0002e+01
1.76588e-01	7.0101	2.4478e+01			

##### BET summary

Slope = 127.897  
Intercept = 1.841e+00  
Correlation coefficient, r = 0.999966  
C constant = 70.368  
Surface Area = 26.884 m<sup>2</sup>/g

## 5. Katalis $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA Instruments  
©1994-2006, Quantachrome Instruments  
version 2.2



<b>Analysis</b>		<b>Report</b>	
Operator: Indra Nafiyanto	Date: 2016/03/08	Operator: Indra Nafiyanto	Date: 3/14/2016
Sample ID: SAA 029 2016	Filename: C:\00data\Physisorb\SAA 029 2016 qps		
Sample Desc: $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Comment: terkalsirasi		
Sample weight: 0.1522 g	Sample Volume: 0.03869 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 494.5 min	End of run: 2016/03/08 21:11:54	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 95			

### Multi-Point BET

#### Data Reduction Parameters Data

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	<b>Temperature</b>	77.350 K	<b>Liquid Density:</b>	0.808 g/cc
<b>Molec. Wt.:</b>	28.013 g	<b>Cross Section:</b>	16.200 Å <sup>2</sup>		

#### Multi-Point BET Data

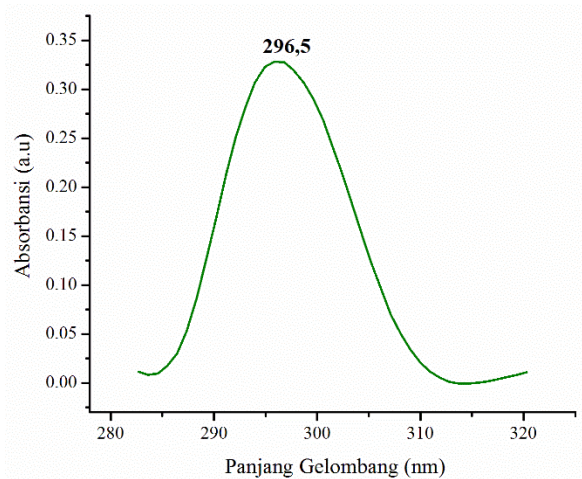
Relative Pressure [P/P <sub>0</sub> ]	Volume@STP [cc/g]	1 / [ W((P <sub>0</sub> /P) - 1) ]	Relative Pressure [P/P <sub>0</sub> ]	Volume@STP [cc/g]	1 / [ W((P <sub>0</sub> /P) - 1) ]
6.40760e-02	28.4139	1.9279e+00	1.95638e-01	36.3252	5.3675e+00
7.66130e-02	29.3894	2.2588e+00	2.25426e-01	37.9542	6.1352e+00
9.59890e-02	30.7003	2.7672e+00	2.45358e-01	39.0850	6.6541e+00
1.25289e-01	32.4395	3.5328e+00	2.74542e-01	40.7945	7.4224e+00
1.45597e-01	33.5788	4.0605e+00	3.00346e-01	42.3588	8.1085e+00
1.75552e-01	35.2183	4.8375e+00			

#### BET summary

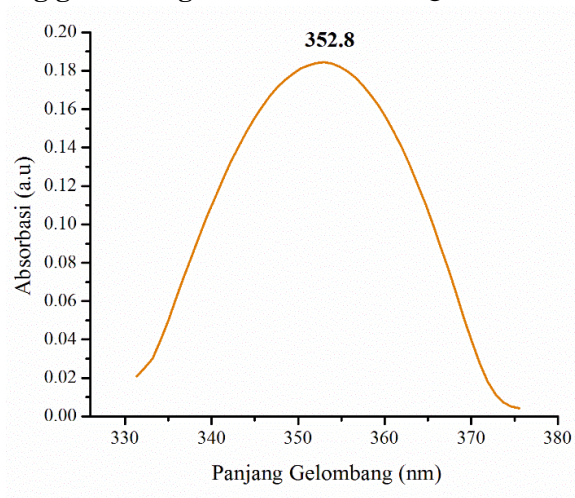
Slope = 26.099  
 Intercept = 2.582e-01  
 Correlation coefficient, r = 0.999996  
 C constant = 102.090  
 Surface Area = 132.130 m<sup>2</sup>/g

## LAMPIRAN D: PENENTUAN PANJANG GELOMBANG MAKSIMUM

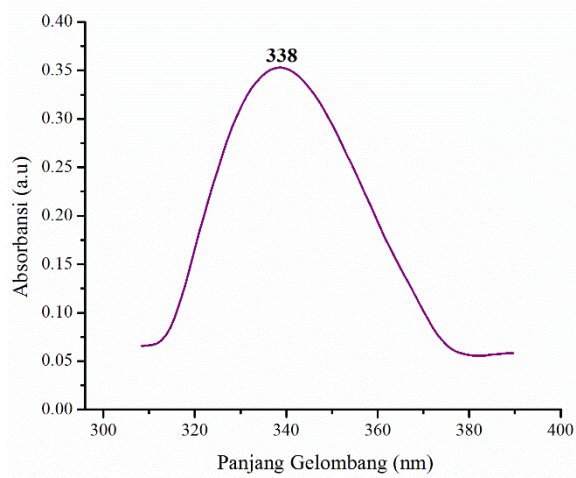
### 1. Panjang gelombang maksimum $\alpha$ -tokoferol dalam n-heksana



### 2. Panjang gelombang maksimum TMHQ dalam metanol



### 3. Panjang gelombang maksimum benzofuran dalam metanol

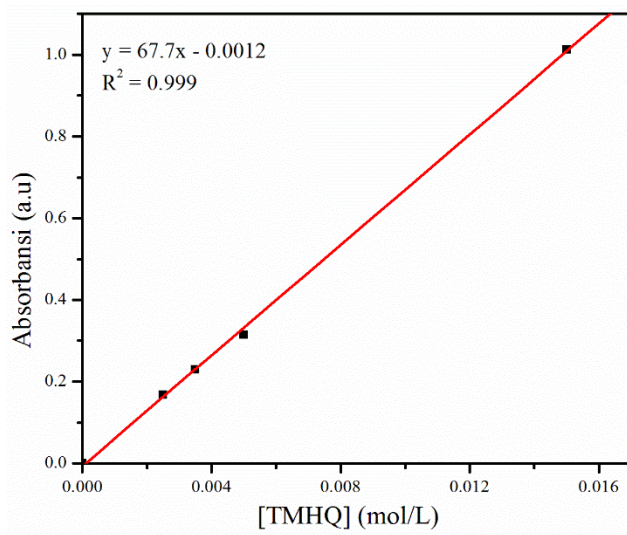




## LAMPIRAN E : KURVA KALIBRASI

### 1. Kurva Kalibrasi TMHQ dalam Metanol

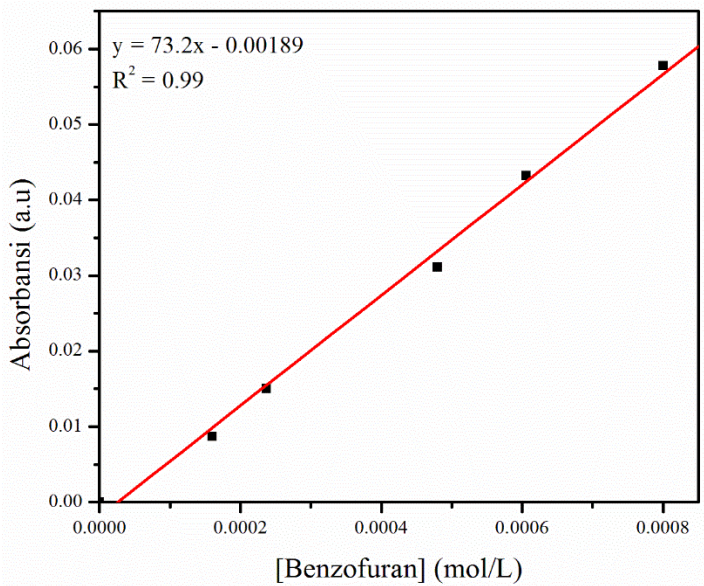
Konsentrasi TMHQ (mol/L)	Absorbansi (a.u)
0	0
0,0025	0,168
0,0035	0,230
0,0050	0,315
0,0150	1,013



**Gambar 1 Kurva Kalibrasi TMHQ dalam metanol**

**2. Kurva Kalibrasi Benzofuran dalam Metanol**

Konsentrasi TMHQ (mol/L)	Absorbansi (a.u)
0	0
0,00016	0,008
0,00024	0,015
0,00048	0,031
0,00060	0,043
0,00080	0,058



**Gambar 2 Kurva Kalibrasi Benzofuran dalam metanol**

## LAMPIRAN F : PERHITUNGAN

### Contoh Perhitungan pada Katalis $\text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$

#### 1. Konversi atau Aktivitas

Pengukuran absorbansi TMHQ pada  $\lambda = 352,8 \text{ nm}$  adalah 0,022

$$V = 10 \text{ mL} = 0,01 \text{ L}$$

TMHQ<sub>awal</sub>

$$n \text{ TMHQ} = \frac{\text{massa}}{\text{Mr}} = \frac{0,152 \text{ g}}{152 \text{ mol/g}} = 0,1 \text{ mmol}$$

Persamaan regresi linear TMHQ yang diperoleh :

$$y = 67,7x - 0,0012$$

dimana :

$$y = A + Bx$$

$$x = \frac{y-A}{B} \quad \text{dengan, } x = \text{Konsentrasi (mol/L)}$$

$y = \text{Absorbansi}$

$$x = \frac{0,022 + 0,0012}{67,7} = 0,000344 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{mol TMHQ sisa} &= 0,000344 \text{ mol/L} \times 0,01 \text{ L} \times 10 \\ &= 0,000344 \text{ mol} \\ &= 0,0344 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\text{Konversi atau Aktivitas} = \frac{\text{TMHQ awal} - \text{TMHQ akhir}}{\text{TMHQ awal}} \times 100\%$$

$$= \frac{0,1 - 0,0344}{0,1} \times 100\% = 65,52 \%$$

#### 2. Yield dan Selektivitas

Pengukuran absorbansi benzofuran pada  $\lambda = 338 \text{ nm}$  adalah 0,013

$$V = 10 \text{ mL} = 0,01 \text{ L}$$

Persamaan regresi linear benzofuran yang diperoleh :

$$y = 73,2x - 0,00189$$

dimana :

$$y = A - Bx$$

$$x = \frac{y-A}{B} \quad \text{dengan, } x = \text{Konsentrasi (mol/L)} \\ y = \text{Absorbansi}$$

$$x = \frac{0,013 + 0,00189}{73,2} = 0,0002013 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{mol benzofuran} &= 0,0002013 \text{ mol/L} \times 0,01 \text{ L} \times 10 \\ &= 0,00002013 \text{ mol} \\ &= 0,02013 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$Yield = \frac{\text{Benzofuran}}{\text{TMHQ awal}} \times 100\%$$

$$= \frac{0,02013}{0,1} \times 100\% = 20,13 \%$$

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{Yield benzofuran}}{\text{Konversi}} \times 100\%$$

$$= \frac{20,13}{65,52} \times 100\% = 30,73\%$$

Perhitungan yang sama digunakan untuk menghitung konversi, *yield* dan selektivitas terhadap benzofuran dan produk lain-lain dengan katalis yang lain.

**Tabel F.1 Persentase Konversi dan *Yield* Produk pada Reaksi antara Trimetilhidrokuinon dan Isofitol**

Katalis	Konversi (%)	Yield (%)	
		Benzofuran	Lain-lain
MgF <sub>2</sub>	58,13	30,12	28,00
MgF <sub>1,5</sub> (OH) <sub>0,5</sub>	65,52	20,13	45,38
MgFOH	51,88	28,12	23,76
MgF <sub>0,66</sub> (OH) <sub>1,34</sub>	60,78	25,16	35,63
Mg(OH) <sub>2</sub>	33,50	14,56	18,94

**Tabel F.2 Persentase Selektivitas Produk pada Reaksi antara Trimetilhidrokuinon dan Isofitol**

Katalis	Selektivitas (%)	
	Benzofuran	Lain-Lain
MgF <sub>2</sub>	51,82	48,18
MgF <sub>1,5</sub> (OH) <sub>0,5</sub>	30,73	69,27
MgFOH	54,21	45,79
MgF <sub>0,66</sub> (OH) <sub>1,34</sub>	41,39	58,61
Mg(OH) <sub>2</sub>	43,47	56,53

## DAFTAR PUSTAKA

- Abu-Jdayil B. (2012). "Rheological Characteristics of Nickel–Alumina Sol–Gel Catalyst". *Fuel Processing Technology* 102, 85-89.
- Adamson A. W. dan Gast A. P. (1997). "Physical Chemistry of Surfaces". John Wiley and Sons Inc. New York.& Sons. Inc., Egypt.
- Anam, C., Sirojudin dan Sofjan F. (2007). "Analisis Gugus Fungsi pada Sampel Uji, Bensin dan Spiritus Menggunakan Metode Spektroskopi FTIR". *Berkala Fisika*. Vol.10., No.1 hal 79-85
- Atkins P. W. (1990). "Physical Chemistry, 4th edition". W. H. Freeman, New York.
- Augustine R. L. (1996). "Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist". Marcel Dekker Inc., New York.
- Bansal, R.C., dan Goyal. (2005). "Activated Carbon Adsorption". Taylor and Francis Group, New York,77.
- Bendich A. (2001). "Dietary Reference Intakes for Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids Institute of Medicine Washington, DC: National Academy Press, 2000 ISBN: 0-309-06935-1. *Nutrition*. 17, 364.
- Bonrath W. dan Netscher T. (2005). "Catalytic Processes in Vitamins Synthesis and Production". *Applied Catalysis A: General*. 280, 55–73.
- Bonrath W., Dittel C., Giraudi L., Netscher T. dan Pabst T. (2007). "Rare Earth Triflate Catalysts in the Synthesis of Vitamin E and its Derivatives". *Catalysis Today*. 121, 65–70.

- Candu N., Wuttke S., Kemnitz E., Coman S. M. dan Parvulescu V. I. (2011). "Friedel–Crafts Alkylations on Nanoscopic Inorganic Fluorides". *Applied Catalysis A: General*. 391, 169–174.
- Carey F. A. (2000). "Organic Chemistry Fourth Edition". The McGraw-Hill Companies Inc., United States of America.
- Chia K.-J., Lee T.-Y. dan Huang S.-D. (2004). "Simple Device for the Solid-phase Microextraction Screening of Polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans in Heavily Contaminated Soil Samples". *Analytica Chimica Acta*. 527, 157–162.
- Cochon, C., Corre, T., Celerier, S., Brunet, S. (2012). "Catalytic Fluorination of 2-Chloropyridine over Metal Oxide Catalysts in Gas Phase in the Presence of HF", *Applied Catalysis A: General*. Vol. 413-414, 149-156.
- Cox P. A. (2004). "Inorganic Chemistry. 2nd Edition". BIOS Scientific Publishers, United Kingdom.
- Cullity, B.D. (1956). "Elements of X Ray Diffraction". Addison-Wesley Publishing Company Inc., United State of America.
- Eitenmiller R. R. dan Lee J. (2004). "Vitamin E: Food Chemistry, Composition, and Analysis". Marcel Dekker Inc., New York.
- Ertl G. dan Knözinger H. (1991). "Handbook of Heterogeneous Catalysis". John Wiley-VCH, New York.

- Gates B. C. (1992). "Catalytic Chemistry". Wiley Series in Chemical Engineering., John Wiley and Sons Inc., New York.
- Heshmatpuor F., Adelkhani H. and Jangholi M. (2011). "Studying of Optical and Morphological Properties of  $\text{SiO}_2\text{--MO}_x$  (M: Co/Cu) Glasses Prepared by the Sol–gel Method". *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 1409–1413.
- Hillan J. (2006). "Facts about Vitamin E". Department of Family, Youth and Community Sciences, Florida Cooperative
- Hinze, R., Laufer, M.C., Hölderich, W.F., Bonrath, W. dan Netscher, T. (2009). "The Use of Nafion/Silica Composite Catalysts for Synthesis of Fine Chemicals". *Catalysis Today*, 140, 105–111.
- Huheey, J.E. (1983). "Inorganic Chemistry Third edition". New York : Hard Publishers.
- Jacobs W. P. J. H., Demuth D. G., Schunk S. A. dan Schüth F. (1997). "Orientation of the Acidity Probes Benzene, Acetonitrile and Pyridine in SAPO-5 and GaAPO-5 Molecular Sieves: an FTIR Microscopy Study". *Microporous Materials*. 10, 95–109.
- Jankowska, H., Świątkowski, A. dan Choma, J. (1991). "Active Carbon". Ellis Horwood, Polland.
- Kazansky V. B., Elev I. V. and Shelimov B. N. (1983). "Preparation of Monovalent Nickel Surface Complexes by Selective Hydrogen Photoreduction of Supported Nickel(II) Ions: Their Activity in Acetylene Cyclotrimerization and Ethylene Oligomerization". *Journal of Molecular Catalysis* 21, 265–274.



- Kemnitz E., Zhu Y. dan Adamczyk B. (2002). "Enhanced Lewis Acidity by Aliovalent Cation Doping in Metal Fluorides". *Journal of Fluorine Chemistry*. 114, 163–170.
- Khayoon, M.S. dan Hameed, B.H., (2011), "Acetylation of Glycerol to Biofuel Additives over Sulfated Activated Carbon Catalyst", *Bioresource Technology*, 102, 9229–9235.
- Khopkar S. M. (2007). "Konsep Dasar Kimia Analitik", Universitas Indonesia Press, Jakarta.
- Krahl T. dan Kemnitz E. (2006). "The Very Strong Solid Lewis Acids Aluminium Chlorofluoride (ACF) and Bromofluoride (ABF)—Synthesis, Structure, and Lewis Acidity". *Journal of Fluorine Chemistry*. 127, 663–678.
- Kurniasari, Indah. (2006). "Metode Cepat Penentuan Flavonoid Total Meniran (*Phyllanthus niruri* L.) Berbasis teknik Spektrometri Inframerah dan Kemometrik". *Skripsi*. Departemen Kimia FMIPA IPB. Bogor.
- Laufer M. C., Bonrath W. dan Hoelderich W. F. (2005). "Synthesis of (all-rac)- $\alpha$ -tocopherol Using Nafion resin/silica Nanocomposite Materials as Catalysts". *Catalysis Letters*. 100, 101–103.
- Layman K. A., Ivey M. M. dan Hemminger J. C. (2003). "Pyridine Adsorption and Acid/Base Complex Formation on Ultrathin Films of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on NiAl(100)". *J Phys Chem B*. 107, 8538–8546.
- Leofanti G., Tozzola G., Padovan M., Petrini G., Bordiga S. dan Zecchina A. (1997). "Catalyst Characterization: Applications". *Catalysis Today*. 34, 329–352.

- Li, Zhi-Jian. (2005). "Novel Solid Base Catalysts for Michael Additions ; Synthesis, Characterization and Application". *Disertasi*. Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin.
- Manku G. S. (1989). "Principles of Inorganic Chemistry". New Delhi University Publishing, New Delhi.
- McMurry J. (2000). "Organic Chemistry. Fifth Edition". Thomson Learning, Inc., United States of America.
- Mikhail R. S. dan Robens E. (1983). "Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces"., John Wiley
- Moore J. W. dan Pearson R. G. (1981). "Kinetics and Mechanism. A Study of Heterogeneous Chemical Reactions. Third Edition"., John Wiley and Sons, Inc., New York
- Owen, Tony. (1996). "A Fundamentals of UV-visible Spectroscopy". Hewlett-Packard Company, Germany.
- Perego C. dan Villa P. (1997). "Catalyst Preparation Methods". *Catalysis Today*. 34, 281–305.
- Pranjoto M.U. (2007). "Tinjauan Umum tentang Deaktivasi Katalis pada Reaksi Katalis Heterogen". *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, dan Pendidikan*. Yogyakarta.
- Prescott, Hillary A., Li Zhi-Jian, Kemnitz E., Deutsch J., dan Lieske H. (2005). "New Magnesium Oxide Fluorides with Hidroxy Groups as Catalysts for Michael Additions". *J.Mater. Chem.* 15, 4616-4628.

- Rayalu S. S., Udhoji J. S. and Meshram S. U. (2005). "Estimation of Crystallinity in flyash-based Zeolite-A using XRD and IR Spectroscopy". *Current Science*. 89, 2147–2151.
- Richardson J. T. (1989). "Principles of Catalyst Development". Plenum Press, New York.
- Rispiandi. (2011). "Preparasi dan Karakterisasi Katalis Heterogen Arang Aktif Tersulfonasi untuk Proses Hidrolisis Selulosa Menjadi Glukosa". *Jurnal Fluida* 1, 1-11.
- Rutjes F. P. J. T., Feringa B. L., Kapteijn F., Meijer E. W. dan Reek J. N. H. (2009). "Future Perspective in Catalysis". In Netherlands.
- Sakka, S. (2013). "Sol-Gel Process and Applications". *Handbook of Advanced Ceramics*, 883.
- Sapkal S. B., Shelke K. F., Shingate B. B. dan Shingare M. S. (2010). "An efficient Synthesis of Benzofuran Derivatives Under Conventional/Non-conventional Method". *Chinese Chemical Letters*. 21, 1439-1442.
- Sastrohamidjojo H. (1992). "Spektroskopi Inframerah". *Cetakan Pertama*. Liberti, Yogyakarta.
- Scholz G., Stosiek C., Noack E., dan Kemnitz E. (2011). "Local Fluorine Environments in Nanoscopic Magnesium Hydr(oxide) Fluorides Studied by  $^{19}\text{F}$  MAS NMR". *Journal of Fluorine Chemistry*. 132, 1079-1085.
- Scholz, G., Stosiek C., Feist M., dan Kemnitz E. (2012). "Magnesium Hydroxide Fluorides-New Materials with Adjustable Composition and Properties". *Eur. J. Inorg. Chem*, 2337-2340.

- Setyawati, H. (2010). “Katalis  $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$  Berpendukung  $\text{MgF}_2$  untuk Sintesis Vitamin E”. *Tesis Magister*. Jurusan Kimia FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Shechter, G. (1997). “Analysis Of The Orientational Effects On Infrared Absorption Spectra In P-Type Semiconductor Quantum Wells”. *Superlattices and Microstructures*. Volume 19, Issue 4, 383–392.
- Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch. (2013). “Fundamentals of Analytical Chemistry”. Cengage Learning.
- Susetyo. (1987). “Kimia Anorganik”. Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Sutapa, I Wayan., Rosmawaty, Ismah Samual. (2013). “Pembuatan biodiesel dari Minyak Bintangur (*Callophyllum inophyllum* L.) Menggunakan Katalis Kalsium Oksida ( $\text{CaO}$ )”. Jurusan Kimia Universitas Patimura, Ambon.
- Telleria I. Agirrezabal, Hemmann F., Jäger C., Arias P.L., dan Kemnitz E. (2013). “Functionalized Partially Hydroxylated  $\text{MgF}_2$  as Catalysts for the Dehydration of d-xylose to Furfural”. *Journal of Catalysis*. 305, 81-91.
- Troncea, Simona B., Wuttke S., Kemnitz E., Simona M. Coman. Vasile I. Parvulescu. (2011). “Hydroxylated Magnesium Fluorides as Environmentally Friendly Catalysts for Glycerol Acetylation”. *Applied Catalysis B: Environmental* 107, 260-267.
- Wang H. dan Xu B.-Q. (2004). “Catalytic Performance of Nafion/ $\text{SiO}_2$  Nanocomposites for the Synthesis of

- $\alpha$ -tocopherol". *Applied Catalysis A: General*. 275, 247–255.
- West A. R. (1984). "Solid State Chemistry and Its Applications", John Wiley and Sons Inc.
- Wojciechowska, A., Czajka, B., Pietrowski, M., Zieliński, M. (2000). "MgF<sub>2</sub> as A Non-Conventional Catalytic Support, Surface and Structure Characterization", *Catalysis Letters*. 66. 147–153.
- Wuttke, S., Coman S.M., Kröhnert J., Jentoft F.C., dan Kemnitz E. (2010). "Sol-Gel Prepared Nanoscopic Metal Fluorides-A New Class of Tunable Acid-base Catalysts". *Catalysis Today*. 152, 2-10.
- Zaki M. I., Hasan M. A., Al-Sagheer F. A. dan Pasupulety L. (2001). "In situ FTIR Spectra of Pyridine Adsorbed on SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>: General Considerations for the Identification of Acid Sites on Surfaces of Finely Divided Metal Oxides". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 190, 261–274.

## BAB V

### KESIMPULAN

#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan pembahasan yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  dengan nilai  $x = 0$  ; 0,5 ; 1 ; 1,34 dan 2 mol telah berhasil disintesis dan dapat digunakan sebagai katalis pada reaksi antara trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan isofitol. Jumlah OH yang terdapat pada katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  secara garis besar berpengaruh terhadap keasaman Brønsted. Semakin besar jumlah OH pada katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ , keasaman Brønsted semakin tinggi. Hasil uji katalisis menunjukkan bahwa katalis memiliki konversi antara 33,5-65,52% dengan katalis paling aktif adalah  $\text{MgF}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$ . *Yield* benzofuran tertinggi sebesar 30,12% pada katalis  $\text{MgF}_2$  dan selektivitas benzofuran tertinggi sebesar 54,21% ditunjukkan oleh katalis  $\text{MgFOH}$ . Selektivitas terhadap benzofuran dari katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  dipengaruhi oleh luas permukaan, keasaman Lewis dan keasaman Brønsted, sedangkan *yield* terhadap benzofuran dipengaruhi oleh keasaman Lewis maupun keasaman Brønsted.

#### 5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah perlu diamati katalis  $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$  dengan rentang  $x$  dari 0 sampai 0,5 sehingga dapat dihasilkan katalis yang memiliki aktivitas tinggi.

## **DAFTAR LAMPIRAN**

LAMPIRAN A : SKEMA KERJA .....	57
LAMPIRAN B: DATA BASE XRD .....	59
LAMPIRAN C : LUAS PERMUKAAN ( $S_{\text{BET}}$ ).....	60
LAMPIRAN D: PENENTUAN PANJANG GELOMBANG MAKSIMUM.....	65
LAMPIRAN E : KURVA KALIBRASI.....	67
LAMPIRAN F : PERHITUNGAN .....	69

## BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Mojokerto, 09 Juli 1994, merupakan anak ketiga dari empat bersaudara. Penulis telah menyelesaikan pendidikan formal yaitu di MI Walisongo Mojokerto, SMP Negeri 1 Sooko, SMA Negeri 1 Sooko Kab. Mojokerto. Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN dan terdaftar dengan NRP 1412 100 053. Di Jurusan Kimia ini, Penulis mengambil bidang minat

Kimia Material dan Energi - Katalis Heterogen dibawah bimbingan Prof. Dr. rer. nat. Irmira Kris Murwani ([irmira@chem.its.ac.id](mailto:irmira@chem.its.ac.id)). Penulis sempat aktif dalam organisasi Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) menjabat sebagai staff bidang eksternal departemen HUBLU periode 2013/2014 dan sekretaris departemen HUBLU pada periode 2014/2015. Penulis dapat dihubungi melalui email [husnul.kimia09@gmail.com](mailto:husnul.kimia09@gmail.com).